LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVIIe. — IIe PARTIE

CINQUANTE-NEUVIÈME VOLUME DE LA COLLECTION

QUARANTE-SEPTIÈME ANNÉE

59
1903
II

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Scientifique et Littéraire, BUSSIÈRE

LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

DU DOCTEUR QUESNEVILLE

JOURNAL

DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

Comptes rendus des Académies et Sociétés savantes et Revues des progrès accomplis dans les Sciences physiques, chimiques et naturelles.

DIRECTEUR

G. QUESNEVILLE

DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE

Professeur agrégé à l'École de Pharmacie

TOME CINQUANTE-NEUVIÈME DE LA COLLECTION

FORMANT

L'ANNÉE 1903

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVII^e. — II^e PARTIE

PARIS

CHEZ M. LE D^R G. QUESNEVILLE

12, RUE DE BUCI, 12

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-SEPTIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVII[e] — II[e] PARTIE

Livraison 739 JUILLET Année 1903

REVUE DES TRAVAUX RÉCENTS SUR LES HUILES ESSENTIELLES ET LA CHIMIE DES TERPÈNES

Par **M. Gerber.**

Nos connaissances sur les composés terpéniques et sur les constituants des huiles essentielles ont continué à s'étendre et à se préciser depuis notre dernière revue sur ce sujet (1). L'impulsion qu'a reçue, il y a douze ans environ, l'étude de cette classe de corps, en particulier par les travaux de Wallach et de ses élèves, loin de se ralentir prend chaque jour plus d'extension.

Les méthodes de recherche et d'analyse immédiate, les procédés d'identification et de dosage se sont perfectionnés ; l'examen immédiat des essences les plus complexes a pu être abordé avec succès et le nombre des composés odorants à constituants inconnus, des essences « à sérier » se restreint de jour en jour, en même temps que la synthèse des parfums enregistre de nouveaux succès. De toutes parts de nouveaux et habiles collaborateurs s'associent à l'œuvre et la série terpénique, dont on savait peu de choses il y a quelques années à peine, est aujourd'hui l'une des mieux connues.

C'est qu'à l'intérêt scientifique, déjà très prenant de l'étude de ces corps subtils et qu'il faut manier avec délicatesse, s'ajoutent des intérêts économiques agricoles, industriels et commerciaux, circonstance dont la portée n'est pas à méconnaître. Outre qu'elle est un stimulant pour beaucoup, c'est elle qui a permis d'entreprendre l'examen des essences les plus rares et les plus coûteuses. Celles-ci, en vue de leur étude plus approfondie, de la séparation des constituants qui, bien qu'en fractions quelquefois minimes, jouent cependant dans certains parfums un rôle prépondérant, ont été libéralement mises, en quantités, à la disposition des savants. De même qu'aux débuts des couleurs artificielles, la collaboration étroite de l'industrie avec la science se montre ici féconde et profitable à toutes deux.

Un moment on a pu croire qu'il n'en serait pas ainsi, que la vieille industrie des parfums naturels aurait à céder la place à l'industrie nouvelle des parfums de synthèse, issus de toutes pièces des laboratoires. Ces craintes, dont diverses notes ou mémoires (2) témoignaient il y a quelques années non moins que la méfiance et l'hostilité évidentes de quelques intéressés contre l'*intrusion* de la chimie dans leur domaine, ces craintes, heureusement, ne se sont pas réalisées. Le menaçant « nuage noir » s'est dissipé et la culture des fleurs dans le midi de la France, l'industrie extractive de Grasse sont plus prospères que jamais.

Le parfum de synthèse s'est ouvert des débouchés sans nuire au produit naturel. La vanilline, pour citer des exemples, non seulement n'a pas restreint la consommation de la vanille, mais elle semble au contraire avoir aidé à sa diffusion. De même la culture de la violette n'a jamais été plus florissante que depuis la création de l'ionone, de l'irone et autres cétones à odeur de violette. Les muscs artificiels n'ont pas fait le moindre tort au commerce du musc naturel, etc.

Ces succédanés ont mis à la portée du grand public des imitations, parfois bien réussies, de parfums naturels dont il n'usait pas à cause de leur prix élevé. Quelques produits artificiels ont

(1) *Monit. Scient.* 1900, pages 313, 477, 717 et 853.

(2) Voir notamment *Revue générale des Sciences* 1897. Etat actuel de l'Industrie des parfums, par J. Roucher.

donné, entre les mains de praticiens habiles, d'heureuses combinaisons avec des extraits de fleurs dont ils exaltent le parfum, voire même la finesse et la fraîcheur.

Loin de redouter la chimie comme une ennemie, une rivale dangereuse, l'industrie a tout à gagner à se l'associer comme le plus précieux, le plus fécond des auxiliaires.

La culture, l'exploitation des fleurs et l'extraction de leurs parfums sont appelés à devenir une branche annexe de l'industrie chimique au même titre que la culture de la betterave et son exploitation pour la fabrication du sucre ou la production de l'alcool.

Les problèmes à résoudre sont pareils : sélection des plantes productrices, choix et appropriation des terrains, modes de culture, époques favorables pour la récolte ou la cueillette, procédés les plus convenables pour en extraire le parfum avec le maximum de rendement ou de finesse ? Les solutions qu'une longue pratique, l'expérience et l'observation empiriques ont données à ces questions ne peuvent que s'améliorer au contrôle de l'analyse et des méthodes scientifiques.

Déjà quelques-unes des plus importantes et anciennes maisons françaises sont entrées dans cette voie en s'assurant le concours de savants chimistes. De récentes publications prouvent que cette collaboration a déjà porté ses fruits.

Je me propose de résumer ici ces résultats et les connaissances acquises par l'étude de la genèse des composés odorants dans les végétaux. Dans une seconde partie nous passerons en revue les travaux récents sur la composition des essences et la chimie des terpènes.

I. — Le parfum dans la plante.

Les plus importantes contributions à l'étude du développement du parfum dans les végétaux sont dues à E. Charabot qui a réuni dans sa thèse ([1]) les résultats de ses premières recherches qu'il a étendues et complétées depuis.

Le même végétal renferme le plus souvent, à côté d'un ou de plusieurs terpènes, des alcools terpéniques, leurs éthers, les aldéhydes ou les cétones correspondant à ces alcools et, d'une manière générale, un ensemble de composés que l'on peut facilement faire dériver les uns des autres. Il était intéressant de saisir le mécanisme à l'aide duquel les constituants d'une même huile essentielle se forment aux dépens les uns des autres dans la plante et de le comparer aux réactions qui provoquent ces métamorphoses *in vitro*.

L'auteur a examiné les essences de bergamote, de lavande, de menthe poivrée, d'absinthe et de géranium.

Essence de bergamote. — Les principaux constituants connus sont l'acétate de linalyle, du linalol libre, deux terpènes, le limonène et le dipentène, enfin un composé solide inodore, le bergaptène. Il est admis aujourd'hui que l'acétate de linalyle est, au point de vue du parfum, le constituant le plus intéressant et le commerce tient compte dans l'évaluation de l'essence de bergamote, de sa richesse en cet éther ([2]). On sait d'ailleurs que la teneur en éther augmente avec la maturation du fruit et passe d'une limite de 30 % environ pour l'essence du zeste de fruits verts à 44 % et au-dessus pour les fruits bien mûrs ([3]). Les analyses de Charabot confirment ce fait et montrent qu'en même temps qu'augmente la proportion d'éther, la proportion du linalol libre diminue ; une partie de cet alcool s'éthérifie, une autre partie se réduit en terpènes, limonène et dipentène, dont le rapport reste à peu près constant.

Essence de lavande. — On sait par les travaux de Bertram et Walbaum que l'essence de lavande des Alpes renferme principalement du linalol gauche, des éthers acétique, butyrique, valérianique, etc., de cet alcool, un peu de géraniol, probablement en partie éthérifié, des sesquiterpènes et des traces de pinène et de cinéol. La richesse en éthers, calculée en acétate de linalyle est, en moyenne, de 35 % ([4]). Charabot a examiné trois essences, récoltées sur le même terrain, l'une extraite de plantes coupées avant l'épanouissement des boutons, la seconde provenant de plantes en pleine floraison, la dernière préparée lorsque les fleurs étaient fanées et commençaient à se dessécher. Voici les conclusions qui se dégagent de ce travail :

1° L'acidité diminue au fur et à mesure que se développe la partie considérée dans la plante ;

2° L'essence s'enrichit en éthers jusqu'au moment du complet épanouissement des fleurs ; la proportion d'éthers diminue ensuite légèrement ;

3° Au fur et à mesure que progresse l'éthérification, la proportion d'alcool libre et la proportion d'alcool total diminuent.

Essence de menthe poivrée. — Comme les essences de menthe anglaise et américaine, l'essence de menthe française renferme du menthol, partie à l'état libre, partie sous forme d'éthers

(1) *Thèse* soutenue le 9 juin 1900 devant la faculté des Sciences de Paris. Chez Gauthier-Villars.

(2) *Monit. Scient.* 1899, p. 179.

(3) Fritsche, *loc cit.*

(4) L'essence de la lavande anglaise ne contient que 5 à 10 % d'acétate de linalyle; elle est au contraire très riche en cinéol.

acétique et valérianique, de la menthone et une petite quantité de terpènes et d'aldéhydes. L'auteur a examiné quatre essences originaires d'un même champ du midi de la France et extraites à différents stades du développement de la plante.

I. 1re coupe en juillet avant apparition des boutons. Rendement.	0,1515 °/0
II. 2e coupe, tiges séparées des grappes florales (*a*) rendement.	0,1239 »
» , distillation des influorescences séparées (*b*) rendement.	0,2829 »
Le rendement de la 2e coupe rapportée à la plante entière . . . . . =	0,1430 »
III. Coupe en août, plantes en fleurs de développement normal . . . . —	0,1960 »

Les constantes physiques et les caractères analytiques de ces produits sont résumés dans le tableau suivant :

	I	II		III	Pour comparaison		
	Plante jeune	*a* feuilles	*b* inflorescences	Plante fleurie	Menthe anglaise	Menthe japonaise	Menthe américaine
Densité à 18°C.	0,9025	0,9016	0,9081	0,9200	0,90 à 0,91	0,895 à 0,905	0,910 à 0,920
Pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$ . . .	— 26°,78′	— 28°,83′	— 22°,29′	— 2°,84′	— 22° à — 38°	— 26° à — 37°	— 25° à — 33°
Ethers calculés en acétate de menthyle	3,7 °/0	10,3 °/0	7,5 °/0	10,7 °/0	3 à 8 °/0	3 à 7 °/0	4 à 15 °/0
Menthol libre	44,3 »	42,2 »	29,9 »	32,1 »	»	»	»
Menthone	5,2 »	4,2 »	16,7 »	10,2 »	»	»	12 à 13 °/0
Menthol total	47,2 »	50,3 »	35,8 »	40,5 »	58 à 67 °/0	60 à 67 °/0	45 à 60 °/0

L'essence de menthe distillée de plantes fleuries est remarquable par son pouvoir rotatoire très faible. On voit qu'au début de la végétation de la menthe, l'essence est riche en menthol, mais relativement pauvre en éthers. Avec le développement de la plante, ces derniers deviennent plus abondants en même temps que la menthone. Les éthers se forment surtout dans les parties vertes, tandis que la menthone prend naissance plus spécialement dans la fleur.

En résumé, d'après l'auteur, les composés terpéniques subissent dans les parties vertes de la plante une première série de transformations : les alcools qui prennent naissance passent, par déshydratation, à l'état d'éthers composés et de terpènes :

$$C^{10}H^{20}O + CH^3.CO^2H = C^{10}H^{19}O.COCH^3 + H^2O$$
$$C^{10}H^{18}O = C^{10}H^{16} + H^2O.$$

Au fur et à mesure du développement de la fleur, les fonctions de la feuille disparaissent en elle, l'assimilation s'affaiblit ou s'annule, la transpiration devient moindre, des oxydations internes se manifestent. A cette phase correspond la formation de la menthone ou, d'une manière générale, le passage des alcools primaires ou secondaires aux aldéhydes ou cétones correspondants.

L'étude des variations de composition de l'essence d'absinthe pendant la période de végétation active, conduit à des conclusions identiques. Voici les caractères comparés des deux essences examinées :

	Essence extraite le 8 juin	Essence distillée le 12 juillet
Rendement.	0,1429 °/0	0,2450 °/0
Densité à 24°	0,9307 »	0,9253 »
Ethers (calculés en acétate de thuyol) .	9,7 °/0	13,1 °/0
Thuyol total	19,6 »	19,5 »
Thuyol combiné	7,6 »	10,3 »
Thuyone	43,1 »	35,0 »

La proportion des éthers a notablement augmenté. Quant à la thuyone, elle existe en moindre quantité dans l'essence distillée après une période de végétation active ; mais si l'on considère que le rendement en essence °/0 des parties de plante fraîche atteint dans le second stade une valeur presque double, on voit que la quantité totale de thuyone dans la plante a augmenté.

Essence de géranium. — L'examen de deux essences récoltées à un mois d'intervalle, dans un même champ, a montré qu'ici également

1° L'acidité diminue pendant la maturation de la plante ;

2° L'essence s'enrichit en éthers au fur et à mesure que la proportion des acides libres diminue ;

3° La proportion d'alcool total augmente légèrement, et la quantité d'alcool libre diminue, mais moins rapidement que ne le comporte l'augmentation des éthers ;

4° Le constituant cétonique (menthone) prend naissance principalement à l'époque où la plante possède la plus grande activité respiratoire.

Poursuivant ses études sur le mécanisme à l'aide duquel se produisent ces phénomènes, Charabot s'est demandé si l'éthérification des alcools terpéniques s'opère dans la plante par l'action pure et simple des acides sur les alcools, ou bien si elle est favorisée par le concours d'un agent jouant le rôle de déshydratant ? En collaboration avec A. Hébert, il a comparé les vitesses d'éthérification des alcools terpéniques *in vitro* avec celles constatées durant la maturation des plantes ([1]). On constate pour la lavande, par exemple, que le rapport entre la quantité d'alcool combiné et l'alcool total augmente d'environ 8 °/₀ dans l'espace de quinze jours, pendant le développement de la plante. Lorsqu'au laboratoire on abandonne à lui-même un mélange de linalol avec un grand excès (6 molécules) d'acide acétique, la valeur de ce même rapport, après 24 jours de contact à la température ordinaire, ne dépasse pas 1 °/₀.

De cette expérience on peut conclure que, dans la plante, l'éthérification est activée par un agent auxiliaire, fonctionnant comme déshydratant. Cet auxiliaire est probablement une diastase. Il était intéressant de rechercher si celle-ci agit sur des mélanges d'alcools et d'acides donnés de la même manière que les déshydratants classiques usités pour provoquer l'éthérification ?

La limite d'éthérification de divers acides avec un même alcool et le coefficient de partage d'un même acide avec deux alcools présentent ils dans ces deux cas, dans la plante et *in vitro*, un parallélisme suffisant pour justifier cette thèse : les éthers d'alcool terpéniques prennent naissance, dans la nature, par l'action directe des acides sur les alcools ? Comme agent déshydratant, les auteurs ont employé l'acide sulfurique à la dose de 1/20 de molécule pour 1 molécule d'alcool terpénique et 6 molécules d'acide organique.

Dans ces conditions, l'équilibre du système est atteint au bout de quelques heures à la température de la glace fondante. La limite alcool combiné: alcool total, a été trouvée pour :

Le géraniol et l'acide acétique	66,7 : 100
» et l'acide propionique	39,3
» et l'acide butyrique	26,9

La proportion de l'alcool combiné à l'alcool total diminue donc à mesure que le poids moléculaire de l'acide augmente. Dans les essences où le linalol se rencontre, partie à l'état d'éther acétique, partie à l'état libre, à côté de proportions insignifiantes d'autres alcools, on trouve le rapport limite :

Essence de lavande.	60 : 100
Essence de bergamote (Zeste)	65
Essence de citrus bigaradia (feuilles)	65

Pour le thuyol et les acides acétique et valérianique les rapports ont été trouvés respectivement 38,5 °/₀ et 15,4 °/₀. On sait que, dans l'essence d'absinthe, l'éther acétique du thuyol domine de beaucoup l'éther valérianique correspondant. On voit que pour un même alcool terpénique, l'acide qui se combine le plus facilement avec cet alcool *in vitro* est aussi celui dont l'éther est le plus abondant dans la plante.

Enfin lorsque deux alcools coexistent dans une plante, celui dont l'éthérification *in vitro* est la plus facile est aussi celui qui se trouve dans la plante le plus abondamment éthérifié.

C'est ce que les auteurs montrent par l'exemple de l'essence de géranium. Le rhodinol, dans les conditions précédemment décrites, s'éthérifie toujours en proportions plus grandes que le géraniol. Or, le mélange d'alcools, formé par saponification des éthers de l'essence de géranium, contient bien le rhodinol en proportion dominante.

A la fin de sa thèse inaugurale, Charabot émet l'idée que l'on pourrait modifier dans un sens déterminé la composition des huiles essentielles en fournissant à la plante les matériaux nécessaires au développement des organes où s'élabore le principe dont on désire favoriser la formation. La collaboration de ce savant avec l'une des plus anciennes maisons de Grasse, Roure-Bertrand fils, a déjà réalisé quelques recherches dans cette direction. Les auteurs ([2]) ont expérimenté les modifications de composition de l'essence de menthe poivrée résultant de l'action de sels, l'un favorable à la végétation, le nitrate de sodium, l'autre défavorable, le chlorure de sodium.

L'un et l'autre de ces sels diminuent à la fois la proportion d'eau et la proportion de menthone contenue dans la plante. Le chlorure de sodium ne modifie pas sensiblement la proportion de menthol total, tandis que le nitrate la réduit. Le phénomène principal est l'augmentation du rapport menthol éthérifié au menthol total.

(1) Charabot et Hébert. — *C. R.*, CXXX (1900), p. 923.
(2) Charabot et Hébert. — *C. R.*, CXXXII (1902), p. 182.

Dans une seconde campagne, en 1902, les auteurs ont étendu leurs recherches à plusieurs groupes de sels minéraux et généralisé les conclusions précédentes. Leurs résultats montrent une relation évidente entre le phénomène de l'éthérification et la diminution de l'eau chez la plante corrélative, en général, à une augmentation d'acidité. Nous extrayons de leur travail (1) les tableaux suivants dont la lecture est fort intéressante :

1° Rendements en huile essentielle rapportés a 100 parties de plante fraîche et 100 parties de plante sèche

Désignation de l'amendement minéral employé	Huile essentielle °/0 parties de plante	
	fraîche	sèche
Culture normale	0,190	— 0,631
Au chlorure de sodium	0,199	— 0,609
» de potassium	0,248	— 0,649
» d'ammonium	0,362	— 1,000
Au sulfate de sodium	0,243	— 0,629
» de potassium	0,297	— 0,839
» d'ammonium	0,320	— 0,741
» de fer	0,242	— 0,663
» de manganèse	0,271	— 0,800
Au nitrate de sodium	0,346	— 0,887
» de potassium	0,264	— 0,628
» d'ammonium (2)	0,206	— 0,429
Au phosphate disodique PO^4Na^2H	0,300	— 0,906

2° Principales caractéristiques des essences obtenues

	Pouvoir rotatoire	Menthol total dans l'essence	Rapport du menthol éthérifié au menthol total	Menthone °/0 dans l'essence
Culture normale	+ 2°,24'	46,2 °/0	25,9 °/0	10,2 °/0
Au chlorure de sodium	+ 1°,20'	46,5 »	26,3 »	8,2 »
» de potassium	+ 0°,28	36,0 »	36,7 »	5,3 »
» d'ammonium	+ 3°,08	40,8 »	27,5 »	1,7 »
Au sulfate de sodium	+ 0°,32	47,2 »	33,3 »	1,7 »
» de potassium	— 0°,52	44,9 »	34,5 »	0,2 »
» d'ammonium	— 6°,44	44,1 »	33,1 »	3,3 »
» ferreux	+ 0°,32	43,1 »	34,8 »	2,0 »
» de manganèse	+ 3°,00	42,1 »	30,6 »	2,5 »
Au nitrate de sodium	— 0°,20	36,4 »	32,7 »	5,1 »
» de potassium	+ 3°,56	40,4 »	33,9 »	2,1 »
» d'ammonium	— 2°,12	36,4 »	42,6 »	—
Au phosphate de sodium (PO^4Na^2H)	+ 0°,44	43,1 »	25,2 »	3,5 »

En rapprochant les résultats précédents des diminutions de la proportion d'eau constatée dans les cultures correspondantes, on obtient le tableau résumé suivant :

Genre de culture	Perte d'eau moyenne	Valeur moyenne du rapport du menthol combiné au menthol total
Aux nitrates	19,5	— 36,4 °/0
Aux sulfates	14,5	— 33,3 »
Aux chlorures	12,8	— 30,2 »
Au phosphate disodique	10,3	— 25,2 »

qui justifie la conclusion des auteurs, savoir : que l'éthérification est d'autant plus active que la

(1) *Bulletin scientifique et industriel* de la maison Roure-Bertrand fils, nos 5, 6 et 7, avril 1903.
(2) Rendement incertain en raison de la faible quantité de matière mise en œuvre.
On voit que le chlorure d'ammonium est, de tous les sels essayés, celui dont l'influence sur le rendement en essence a été la plus marquée.

perte d'eau moyenne est plus notable, en d'autres termes, que la transpiration de la plante est elle-même plus active.

Les mêmes auteurs communiquent ([1]) les résultats de leurs recherches sur la distribution des substances organiques chez les plantes Ils ont constaté que, pour le géranium, on trouve, en centièmes :

	Matière sèche	Eau
Racines	23,8 °/₀	66,2
Feuilles	21,8 »	78,2
Tiges et pétioles	16,5 »	83,5
Plante entière	19,0 »	81,0

le dosage des acides volatils contenus dans 100 grammes de divers organes (exprimé en centimètres cubes d'alcali au cinquantième normal) a donné :

	Pour la plante fraîche	Calcul pour les organes secs
Feuilles	21,4 c. c.	98,1 c. c.
Pétioles	15,7 »	93,6 »
Tiges	10,7 »	64,6 »

On voit que l'acidité volatile diminue lorsqu'on va de la feuille vers la tige.

Répartition des composés terpéniques. — Une coupe de 200 kilogrammes de géranium sans racines a fourni après triage :

Feuilles	78,9 kil.	qui à la distillation, ont donné 155 gr. d'essence ([2])
Pétioles et tiges	113,3 »	» » » 0 » »
	192,2 kil.	
Perte par évaporation durant le triage	7,8 kil.	

Les composés terpéniques du géranium se trouvent donc entièrement localisés dans la feuille. D'où l'explication physiologique de ce fait que les fleurs du géranium sont dénuées de parfum : la matière odorante, élaborée par la feuille, ne traverse ni le pétiole, ni la tige ; elle ne peut donc arriver jusqu'à la fleur.

Travaux de A. Hesse ([3]). — On sait qu'un certain nombre de parfums ne peuvent s'extraire des fleurs par distillation, tels les parfums de la violette, de la cassie, du jasmin, etc. Bien que quelques-uns de ces parfums soient très pénétrants, comme celui du jasmin, par exemple, on admettait que le fait est dû, soit à une quantité insuffisante d'essence ([4]), soit plutôt à une altération du parfum par la vapeur d'eau bouillante.

Ces parfums s'obtiennent encore, en général, par la méthode de l'enfleurage qui consiste essentiellement à saturer des matières grasses, huiles ou paraffines, avec les principes odorants des fleurs et à agiter ensuite ces pommades avec de l'alcool qui se charge des essences. Des huiles parfumées par enfleurage, Chardin et Massignon avaient retiré, vers 1872, par distillation avec une petite quantité d'eau, saturation du distillat avec le sel et extraction à l'éther, de petites quantités d'essences de tubéreuse, jasmin, muguet, etc. Les essences ainsi obtenues avaient à un haut degré l'odeur de la plante mais plus ou moins altérée par une odeur d'acides gras dont on ne parvenait pas à les débarrasser.

Plus récemment, A. Verley indiquait une voie détournée mais plus efficace pour extraire sans altération le parfum capté par enfleurage ([5]).

En agitant une pommade de jasmin préparée par enfleurage à froid, avec de l'huile de vaseline, puis celle-ci, avec de l'acétone, il fait passer le parfum dans ce dernier véhicule. Par distillation, dans le vide, il isole et purifie le principe odorant.

De son côté, Hesse avait appliqué à l'extraction de la pommade de jasmin un procédé analogue qui lui a fourni les matériaux de ses études sur la composition de l'essence de jasmin ([6]). Dès cette époque, cet auteur se proposait de vérifier une hypothèse formulée par J. Passy ([7]), d'après laquelle la majorité des fleurs ne contiennent pas de parfum tout formé ou n'en contien-

(1) *Loc. cit.*, avril 1903, p. 25.

(2) Dont 130 grammes d'huile recueillie directement et 25 grammes obtenus par extraction au moyen de l'éther de pétrole de l'eau distillée avec l'huile.

(3) *Chemische Industrie.* Janvier 1902, p. 3, d'après une brochure de la maison Heine et Cie, de Leipzig. Recherches exécutées en association avec la maison Schmoller et Bompard, de Grasse.

(4) *Dictionnaire* de Wurtz, II, p. 1275.

(5) *C. R.*, CXXVIII (1899), p. 314 et *Monit. scient.*, 1899, p. 233.

(6) *Monit. scient.*, 1899, p. 787, et 1901, p. 191.

(7) Sur un nouveau mode d'obtention du parfum des fleurs. *C. R.*, CXXI, p. 783 et *Monit. scient.*, 1897, p. 467.

nent qu'une quantité insignifiante. La fleur le produit et l'émet d'une façon continue : tuer la fleur, par distillation par exemple, c'est en tarir la source. Tandis que l'enfleurage respecte la vie de la fleur et recueille dans le corps gras le parfum résultant à chaque instant de l'activité vitale des cellules ; la récolte du parfum n'est alors limitée que par la survie de la fleur.

L'étude des produits de l'enfleurage du jasmin était un terrain préparé, par les travaux antérieurs de l'auteur, pour la vérification de cette hypothèse [1].

Trois des méthodes aujourd'hui employés à l'extraction des parfums [2] ont été appliquées concurremment à la fleur de jasmin.

1° *Extraction par solvants volatils* [3]. — L'extraction de 1000 kilogrammes de fleurs de jasmin fraîches par l'éther de pétrole, l'éther éthylique et l'alcool, rectification dans le vide, après séparation par le froid des cires, résines, etc., a fourni 178 grammes d'essence. Celle-ci n'est pas fluorescente et ne contient pas trace d'éther méthylanthranilique.

2° *Distillation.* — L'opinion commune des parfumeurs : que l'on ne peut retirer d'essence des fleurs de jasmin parce que celles-ci ne contiennent pas d'huile volatile ou parce que cette huile se détruit à la distillation, n'est pas exacte. En réalité, l'essence passe avec la vapeur d'eau ; mais elle y demeure dissoute presque en totalité et il faut l'en extraire par l'éther qu'on chasse ensuite dans le vide. On obtient ainsi une essence qui, débarrassée par les mêmes procédés de ses impuretés peu volatiles, offre presque les mêmes propriétés que l'essence obtenue par extraction, en quantité plutôt un peu plus forte. Elle s'en distingue toutefois par la présence d'une proportion notable d'éther méthylanthranilique. L'essence par extraction et l'essence par distillation ne contiennent pas d'indol alors que ce corps forme jusqu'à 2 1/2 % de l'essence obtenue par enfleurage.

3° *Enfleurage.* — Les fleurs ont été laissées en contact durant vingt-quatre heures avec le corps gras dans le châssis clos. Elles ont été renouvelées jusqu'à saturation de la pommade et au fur et à mesure de leur extraction du châssis, on les a soumises à la distillation suivant le procédé ci-dessus. La pommade traitée par solvants a fourni l'essence brute qu'on a purifiée par les moyens connus.

Le tableau suivant compare les résultats obtenus en rapportant tous les chiffres à 1000 kilogrammes de fleur.

	1 000 kilogrammes de fleur de jasmin			
	donnent		fournissent à l'enfleurage	
	par extraction aux solvants volatils	par distillation	Essence absorbée par le corps gras	Essence restée dans la fleur et récupérée par distillation
Rendement total . .	178 grammes	194 grammes	1 k. 784 grammes	195 grammes
Contenant :				
Jasmone	5,7 grammes	6,2 grammes	53,5 grammes	6,2 grammes
Acétate de benzyle .	35,6 »	44,2 »	1 248,8 »	68,2 »
Alcool benzylique .	21,3 »	23,2 »	107,2 »	34,3 »
Ether méthyl-anthranilique	»	2,9 »	5,3 »	2,9 »
Indol	»	»	44,6 »	»
Composés non dosés.	115,4 »	117,5 »	324,6 »	83,4 »
Total. . . .	178 grammes	194 grammes	1 k. 784 grammes	195 grammes

L'hypothèse de Passy se trouve ainsi pleinement justifiée : les fleurs de jasmin développent, après la cueillette et durant les 24 heures d'exposition sous châssis, près de neuf fois plus d'essence qu'elles n'en contiennent au moment de la coupe.

Les procédés d'extraction qui tuent la fleur ne fournissent qu'une proportion insignifiante d'essence et seul l'enfleurage qui respecte la vie cellulaire permet de tirer de la fleur du jasmin le parfum qu'elle continue à émettre.

Les dosages des constituants les plus intéressants au point de vue du parfum font de plus ressortir ce fait remarquable : La teneur en acétate de benzyle, alcool benzylique et jasmone augmente durant les 24 heures d'enfleurage mais pas dans les mêmes rapports et, de plus, il se forme

(1) *Monit. scient.*, *loc. cit.*

(2) La quatrième méthode dite « par macération », consistant à traiter la fleur par une graisse chauffée vers 70°, ne fournit avec le jasmin qu'une pommade sans valeur.

(3) C'est par cette méthode que s'obtiennent aujourd'hui les *essences concrètes* qui tendent à remplacer les pommades par enfleurage pour la préparation des extraits.

de l'indol et de l'éther méthylanthranilique qui n'existent pas dans la fleur fraîchement coupée.

Enfin, autre constatation inattendue : les fleurs retirées du châssis et que l'on rejetait jusqu'ici comme sans valeur, contiennent encore une proportion d'essence au moins égale à celle de la fleur fraîche.

Les résultats obtenus par A. Hesse, sur l'essence extraite par enfleurage du jasmin, ont été vivement critiqués par M. Erdmann (1). MM. Jancard et Satie (2), et Schimmel et Cie (3) ont aussi présenté quelques objections aux théories de l'auteur. Les mémoires postérieurs de A. Hesse, dont le *Moniteur scientifique* a publié la traduction *in extenso* (4), paraissent cependant avoir établi définitivement que :

1° Par l'enfleurage des fleurs de jasmin au moyen de graisse, on obtient environ dix fois plus d'essence que par l'extraction des fleurs au moyen de dissolvants volatils.

2° Les propriétés de l'essence obtenue avec les fleurs de jasmin pures (sans addition de benjoin et de fleurs d'oranger) sont les mêmes que celles de l'essence extraite de pommades de jasmin commerciales, de bonne qualité, employée aux premières études de l'auteur.

3° L'éther méthylanthranilique est un constituant normal de l'essence de jasmin ; mais il n'existe pas dans la fleur fraîche et ne se forme que pendant l'enfleurage ou la distillation.

Parallélement à la fleur du jasmin, qui contient peu de parfum tout formé, mais qui l'émet de façon continue tant qu'elle est en vie, il était intéressant d'examiner une autre fleur contenant au contraire tout formé, au moment de la cueillette, presque tout le parfum qu'elle peut fournir. La fleur d'oranger, dont les cellules gonflées d'huile essentielle sont visibles à l'œil nu, se prêtait particulièrement bien à cette étude entreprise par A. Hesse et O. Zeitschel. Les premiers résultats ont été publiés dans ce recueil (5) et le complément de ce travail paraîtra prochainement, en traduction *in extenso*. Je me contenterai d'en résumer brièvement les traits principaux, d'après le récent bulletin de la maison Heine et Cie, de Leipzig (6), qui, de concert avec la maison Schmoller et Bompard, de Grasse, a fourni aux auteurs les matériaux de leur travail.

La distillation des fleurs de l'oranger bigaradier fournit à l'industrie deux produits importants : *L'essence de néroli* et *l'eau de fleurs d'oranger*. Par extraction du parfum de la fleur au moyen de solvants volatils, on obtient un troisième produit : l'*huile essentielle de fleurs d'oranger*. Les auteurs ont étudié de plus les produits fournis par la macération et par l'enfleurage.

Au point de vue du rendement, la distillation est la méthode la plus rationnelle pour extraire le parfum des fleurs d'oranger. 1000 kilogrammes de fleurs fournissent environ 800 grammes d'essence décantée, l'eau de fleurs d'oranger obtenue en même temps contient environ 400 grammes d'essence que l'on isole au moyen d'éther de pétrole ou d'un solvant analogue.

Pour un même poids de fleurs, l'extraction directe de la fleur par solvants volatils donne environ 600 grammes d'essence.

La macération et l'extraction de la pommade en fournissent environ 400 grammes.

L'enfleurage en a donné moins de 100 grammes.

On sait que les *parfums* de ces produits sont d'ailleurs fort différents les uns des autres. L'essence de néroli rappelle de loin la fleur d'oranger fraîche ; le parfum obtenu par enfleurage s'en rapproche au contraire beaucoup (7) ; mais les résultats quantitatifs sont si médiocres que la méthode est, dans ce cas, tout à fait irrationnelle.

Les vues de Passy (8) se trouvent ainsi pleinement justifiées :

Aux fleurs qui contiennent, au moment de la cueillette, une provision de parfum tout formé (rose, fleur d'oranger) conviennent les procédés d'extraction par les solvants éthérés ou par distillation à la vapeur d'eau, enfin par macération dans la graisse chaude. Ces procédés font éclater les cellules à essence, mettent celle-ci en contact avec le solvant ou la vapeur. En les conduisant rationnellement, on évite, ou réduit le plus possible, la saponification des fractions éthérées et obtient, au point de vue quantitatif et qualitatif, les résultats les plus avantageux.

Au contraire, les fleurs comme la tubéreuse, le jasmin par exemple, ne renferment point de dépôt de parfum. Ce sont, suivant l'expression de Passy, de petites usines, qui, tant que la vie cellulaire y persiste, exhalent continuellement de nouveau parfum. Il s'agit de capter celui-ci en évitant avec soin de troubler l'activité créatrice de la fleur, de la tuer prématurément. A ce type de fleurs convient seul le procédé d'extraction par enfleurage. (*A suivre*).

(1) *Berichte d. d. chem. G.*, 1901, p. 291.
(2) *Bulletin soc. chim.*, 23, p. 255.
(3) *Berichte* d'avril-octobre 1900.
(4) Octobre 1902, p. 752.
(5) *Monit. scient.*, octobre 1902, p. 761-766.
(6) Janvier 1903.
(7) Nous reviendrons, dans la seconde partie de ce travail, sur les différences de composition de ces produits.
(8) Voyez plus haut.

ÉTUDES SUR LES QUALITÉS ET LES PRÉPARATIONS DES DIVERS MORDANTS MÉTALLIQUES, POUR L'OBTENTION DE NUANCES SOLIDES A L'ALIZARINE ARTIFICIELLE

Par **M. Francis J.-G. Beltzer**

I

Dans la production des laques d'alizarine sur coton, par voie de teinture, la nature et la qualité des mordants métalliques, appliqués sur les fibres, jouent un rôle tout aussi important, au point de vue de la solidité des nuances, que celle de la préparation de ces mêmes textiles en huiles spéciales.

Relativement à l'adhérence des laques, on peut dire que le choix du mordant est un point capital.

La combinaison de ce mordant, plus ou moins intime avec la fibre, confère également une solidité plus ou moins grande à la laque.

Après avoir cherché, pour la facilité de leur application, à obtenir des mordants facilement décomposables par séchage sur fibres, dans des conditions convenables de température et d'évaporation, il a fallu chercher à obtenir des dépôts plus ou moins hydratés d'oxydes gélatineux, absolument adhérents, et pour ainsi dire incrustés jusque dans les parties les plus intimes des fibres cellulosiques.

Ces oxydes faisant partie intégrante des fibres doivent, en outre, jouir de propriétés spéciales, leur permettant : 1° d'attirer le colorant, en se combinant avec lui pour former une laque adhérente ; 2° la laque ainsi formée devant présenter une résistance absolue aux agents de décoloration, telles que lessives alcalines, solutions détersives, chlorures décolorants, oxydants, etc., etc.

Nous savons que les huiles tournantes et mordants gras viennent concourir, dans une certaine mesure, à la solidité et à la résistance de ces laques, en formant avec elles, par vaporisage, des savons métalliques colorés, plus difficilement attaquables, en raison de la qualité des corps gras qui les protègent.

Mais au point de vue de l'adhérence propre de la laque sur la fibre, de sa solidité au frottement, qui donne aux teintures cette qualité de résistance au dégorgeage que l'on recherche tant, c'est surtout dans la nature et la qualité du mordant métallique déposé qu'il convient de la rechercher.

D'autre part, nous savons que, suivant la nature du mordant métallique appliqué et suivant l'oxyde hydraté déposé sur les fibres, la laque d'alizarine obtenue, par voie de teinture, est variable de nuance.

Ainsi, avec l'alumine, la laque obtenue est rouge ; avec l'oxyde de chrome, la laque est grenat et, avec l'oxyde ferreux, la laque est violette.

Mais si on veut obtenir des nuances plus vives, plus unies et plus solides, il ne faut pas s'en tenir à ces trois mordants fondamentaux, il faut surtout chercher à réaliser des mordants composés de plusieurs oxydes métalliques, en général des protoxydes alliés avec des sesquioxydes hydratés.

Ces derniers, en effet, se fixent sur les fibres d'une façon beaucoup plus intime, tout en donnant des laques plus vives et des teintures plus unies.

Ainsi, les mordants composés d'alumine et d'étain donnent des laques rouges beaucoup plus vives et plus solides que les mordants d'alumine seuls.

Les mordants composés de fer et d'arsenic, donnent des laques lilas également plus vives et plus solides que les mordants de fer seuls.

Les mordants de chrome et d'antimoine donnent aussi des grenats plus solides.

Ceci posé : Les problèmes différents à résoudre consistent donc à préparer des mordants composés d'alumine, de chrome et de fer, réunissant les conditions précédemment énoncées, c'est-à-dire cédant facilement leurs oxydes hydratés aux fibres qui en sont imprégnées, et ces oxydes déposés se fixant d'une façon absolument intime sur ces fibres.

Avant de décrire les préparations de ces divers mordants composés qui donnent les résultats que nous cherchons, nous étudierons, dans chaque cas et succinctement, les divers sels métalliques qui servent à les préparer.

Nous diviserons cette étude en trois parties :

1° Mordants pour rouge turc ;

2° Mordants pour grenat et bleu d'alizarine ;

3° Mordants pour violet et lilas d'alizarine.

MORDANTS POUR ROUGES TURCS

La base des mordants pour rouge turc est, comme nous l'avons vu, l'*alumine*. Mais dans la teinture, il est impossible de séparer cette base fondamentale de l'oxyde d'étain, qui sert à obtenir les mordants composés dont nous avons parlé ; ainsi nous diviserons cette partie en deux autres et nous traiterons :

1° Des aluns et mordants d'alumine proprement dits ; 2° des mordants d'étain.

Remarque. — On peut, en mélangeant les divers mordants fondamentaux d'alumine, de chrome et de fer, obtenir des nuances composées intermédiaires. Mais en général, les teintures ainsi obtenues sont très difficiles à unir et il vaut mieux, en pratique, superposer deux teintures successives, en variant les proportions de l'une ou de l'autre, pour obtenir le ton désiré, plutôt que de chercher à obtenir celui-ci par un mélange en proportions déterminées de chaque mordant.

Nous voyons déjà, par les combinaisons et superpositions de teinture que l'on peut faire avec les divers mordants fondamentaux énoncés, la variété infinie de nuances que l'on peut réaliser.

D'autre part, avec les diverses marques d'alizarine, on peut déjà, par l'emploi des mordants composés d'alumine et d'étain seuls, obtenir des rouges partant du ponceau orange, jusqu'au rouge carmin naturel du cercle chromatique. Ce dernier, obtenu avec la marque alizarine pure, exempte de purpurine.

Dans la teinture avec les autres mordants (de chrome et de fer), c'est toujours de l'alizarine (dioxyanthraquinone 1. 2) pure qu'on devra employer, car les purpurines ne donnent, avec eux, que des tons sales, sans vivacité et sans solidité.

On passera ainsi du rouge naturel aux rouges violacés plus foncés et ainsi jusqu'au violet noir, en employant les mordants de fer concentrés.

La classe des mordants d'alumine est considérable, et leur méthode d'application n'a pas encore été surpassée. En effet, la facilité avec laquelle leurs sels basiques ou leurs sels à acide volatil abandonnent leur oxyde, en fait à tous les points de vue le mordant le plus pratique.

Nous décrirons succinctement les aluns et les quelques sels d'alumine employés à la préparation des mordants, puis nous détaillerons les mordants composés.

Aluns et mordants d'alumine.

L'alun et le sulfate d'alumine bien purs et exempts de fer, sont les sels du commerce employés comme point de départ dans la fabrication pratique des mordants d'alumine pour rouge d'Andrinople et diverses nuances grand teint.

La dissolution d'alun pur est en général maintenant peu employée directement comme mordant; on préfère un mordant composé, dont l'acétate d'alumine est la base.

Nous décrirons ci-dessous les divers genres de mordants d'alumine employés :

1° Aluns de potasse, de soude et d'ammoniaque ;
2° Sulfates d'alumine ;
3° Chlorures d'aluminium ;
4° Acétates d'alumine ;
5° Aluminates de potasse ou de soude ;
6° Mordants composés ;
7° Mordants divers.

1° Aluns. — Les aluns de potasse, de soude ou d'ammoniaque, dont les formules sont :

$$Al^2K^2(SO^4)^4 + 24aq$$
$$2 \times 27 + 2 \times 39 + 4 \times 96 + 24 \times 18 \quad \text{Alun de potasse}$$
$$948$$

$$Al^2Na^2(SO^4)^4 + 24aq$$
$$2 \times 27 + 2 \times 23 + 4 \times 96 + 24 \times 18 \quad \text{Alun de soude}$$
$$916$$

$$Al^2(AzH^4)^2(SO^4)^4 + 24aq$$
$$2 \times 27 + 2 \times 18 + 4 \times 96 + 24 \times 18 \quad \text{Alun d'ammoniaque}$$
$$906$$

représentent des sulfates doubles d'alumine et alcalis.

C'est Chaptal, qui créa un des premiers, en France, la fabrication de l'alun, que l'on faisait venir auparavant du Levant, où on le fabriquait au moyen de l'alunite (sous sulfate d'alumine et de potasse $3Al^2O^3, K^2O, 4SO^3 + 6H^2O$).

Les mines d'alunite étaient situés à Rocca (Edesse). On l'appelait *alun de Roche*.

Plus tard, un génois, Jean de Castro, découvrait l'alunite à Tolfa, près de Rome, et ce fut, pendant un temps, l'Italie, qui eut le monopole de l'alun, appelé alors *alun de Rome*.

Pour fabriquer l'alun au moyen de l'alunite, il suffisait de chauffer celle-ci au rouge naissant dans des fours à réverbère, elle se transformait en alun calciné qu'on dissolvait dans l'eau, et en

alumine hydratée insoluble. La séparation pouvait dès lors s'effectuer et par cristallisation de la solution, on obtenait des cristaux cubiques, légèrement rosés par un peu de sesquioxyde de fer entraîné, c'était l'*alun de Rome*.

$$\underset{\text{Alunite}}{3(SO^4Al^2O^2)} + SO^4K^2 + 6H^2O = \underset{\text{Alun}}{[(SO^4)^3Al^2 + SO^4K^2]} + \underset{\text{Alumine hydratée}}{2Al^2O^6H^6}.$$

On fabriqua ensuite l'alun au moyen des schistes renfermant des matières bitumineuses, de l'argile, du sulfure de fer et des carbonates de chaux et de magnésie ; puis, au moyen des argiles que l'on attaquait par l'acide sulfurique des chambres de plomb.

On obtenait, dans ces cas, des aluns de potasse et de soude. Plus tard, on fabriqua l'alun d'ammoniaque en substituant, dans la fabrication, le sulfate d'ammoniaque obtenu à meilleur prix. C'est encore actuellement l'alun le plus employé dans la production des teintures en rouge d'Andrinople, et aussi le meilleur pour la préparation des mordants. Il est absolument exempt de fer et bien cristallisé.

Aluns basiques. — On les prépare pour les besoins de la teinture, en ajoutant aux aluns ordinaires des quantités convenables de carbonate de sodium ou de potassium. On peut obtenir, de cette façon, des mordants facilement décomposables. (Voir mordants composés.)

2° Sulfates d'alumine. — La fabrication du sulfate d'alumine, qui, jusqu'à ces derniers temps, était très restreinte, s'est depuis considérablement développée. De nombreux brevets ont été pris pour la grosse difficulté de la fabrication (la séparation du fer), dont la présence était un obstacle à l'emploi de ce produit dans l'industrie.

Depuis, on est arrivé à fournir un sulfate d'alumine presque exempt de fer, ou du moins en contenant si peu que, dans la pratique, on n'y trouve pas d'inconvénient.

On le fabrique en général au moyen de la bauxite (minerai argileux que l'on rencontre en assez grande abondance). On attaque par l'acide sulfurique pour avoir les sulfates, calcine et on redissout dans l'eau, on élimine le fer du sulfate d'alumine formé, par un des nombreux procédés brevetés, (acide oxalique, acide arsénieux ou autres procédés).

On n'emploie jamais le sulfate d'alumine du commerce directement pour le mordançage des cotons, on risquerait d'attaquer les fibres ; mais il sert avec avantage à la production des mordants, nous l'emploierons dans la suite également.

Il se présente dans le commerce sous la forme de blocs porcelainés opaques, d'un blanc pur.

Un essai à l'aide du ferrocyanure de potassium, directement sur un petit fragment concassé, dénote s'il est souillé plus ou moins de fer. Dans ce cas, le précipité bleu de Prusse, qui se forme, donne, d'après l'intensité de la teinte obtenue, la quantité de fer approximative que le sulfate contient.

Nous transmettons ci-dessous une table des teneurs en $(SO^4)^3Al^2$ que contiennent les solutions de sulfate d'alumine commercial ; elle a été dressée par M. Reuss et sert d'une façon pratique au dosage des solutions.

Densités des solutions de sulfate d'alumine d'après M. Reuss

1° A la température de 15° C

Sulfate pur		Sulfate commercial		$(SO^4)^3Al^2$ %
1,017	2°,04 Bé	1,0069	1° Bé	1 %
1,027	3°,8	1,0141	2° Bé	2 »
1,037	5°	1,0221		3 »
1,047	6°,5	1,0229		4 »
1,0569	7°,7	1,0377		5 »
1,067	9°	1,0416		6 »
1,0768	10°	1,0481		7 »
1,087		1,0592		8 »
1,0968		1,065		9 »
1,1071	14°	1,073	10° Bé	10 »
1,1171		1,0794		11 »
1,127		1,086		12 »
1,1369		1,096		13 »
1,1467		1,1059		14 »
1,1574		1,1097		15 »
1,1668		1,1169		16 »
1,177		1,1199		17 »
1,1876		1,1269		18 »
1,1971		1,1339	17° Bé	19 »
1,2074		1,144		20 »
1,2168		1,1488		21 »
1,2274		1,1589		22 »
1,2375		1,1628		23 »
1,2473		1,1689		24 »
1,2572		1,1798	22° Bé	25 »

2° A la température de 25° C

Sulfate pur	Sulfate commercial	$(SO^4)^3Al^2$ °/₀
1,0503	1,033	5 °/₀
1,1022	1,0689	10 »
1,1522	1,1034	15 »
1,2004	1.1381	20 »
1,2483	1,1743	25 »

3° A la température de 35° C

1,045	1,027	5 °/₀
1,096	1,0627	10 »
1,146	1,0974	15 »
1,192	1,1313	20 »
1,2407	1,166	25 »

4° A la température de 35° C

1,0356	1,0179	5 °/₀
1,085	1,0534	10 »
1,1346	1,0871	15 »
1,1801	1,1215	20 »
1,2295	1,1563	25 »

Sulfates d'alumine basiques. — Ils peuvent servir plus facilement et directement de mordants ; car ils sont décomposables. On les prépare de la même façon que les aluns basiques, en ajoutant une quantité convenable de carbonate de soude (sel Solvay) ou carbonate de potasse jusqu'à ce qu'il y ait saturation, mais sans précipitation d'alumine.

3° Chlorures d'aluminium. — Les chlorures d'aluminium hydratés et les chlorures d'aluminium basiques sont très rarement employés seuls comme mordants, maison peut s'en servir également en lieu et place de sulfate d'alumine pour faire des mordants composés.

On prépare le chlorure d'aluminium hydraté par double décomposition entre le sulfate d'aluminium et le chlorure de baryum. Si on emploie le chlorure de calcium, il se forme un sel double de sulfate d'aluminium et chlorure de calcium, très déliquescent ; ce sel, tombé en déliquescence, laisse déposer au bout de quelque temps de belles tables rhombiques limpides.

M. Liechti et Suida, qui ont étudié les chlorures d'aluminium basiques, leur décomposition et leur action sur la fibre, ont préparé des dissolutions correspondant aux sels suivants :

Al^2Cl^6
Al^2Cl^5OH
$Al^2Cl^4(OH)^2$
$Al^2Cl^3(OH^3)^3$
$Al^2Cl^2(OH)^4$

} Aucune de ces combinaisons n'est décomposable par la chaleur, ni par dilution avec l'eau

L'hydrate d'alumine se dissout dans le chlorure d'aluminium jusqu'à la quantité correspondant au sel basique $Al^2Cl^4(OH)^2$. — Les autres solutions se préparent en ajoutant des quantités convenables de carbonate de sodium.

4° Acétates d'alumine. — La classe des mordants aux acétates d'alumine est très considérable, cependant nous la subdiviserons en trois groupes :

1° Pyrolignites d'alumine ou acétates impurs fabriqués dans les fabriques d'acide pyroligneux ;

2° Acétates d'alumine proprement dits ;

3° Acétates d'alumine composés.

Pyrolignites d'alumine. — On les obtient en dissolvant l'alumine en gelée, précipitée de sels d'alumine ordinaires, dans l'acide pyroligneux, tiré directement des pyrolignites de chaux, obtenus dans la fabrication de l'acide acétique, par distillation du bois en vases clos. Ces mordants d'alumine sont impropres à la production d'un beau rouge vif, ils servent simplement pour la production de grenats et paliacats d'alizarine, car ils contiennent toujours une certaine quantité de fer qui ternit la nuance du rouge.

On peut les obtenir économiquement, par double décomposition entre l'acétate de chaux ou pyrolignite de chaux des fabriques et le sulfate d'alumine. On obtient dans ce cas un pyrolignite d'alumine très impur, contenant du fer et de la chaux en assez grande quantité (bon seulement pour la production de nuances grenat ou de rouges ternes).

Acétates d'alumine. — Les acétates d'alumine sont très nombreux, nous citerons les principaux :

1° Acétate neutre d'alumine — $(C^2H^3O^2)^6Al^2$

$6 \times 59 + 2 \times 27 = 408$ (peu employé)

2° Acétate basique d'alumine — $\left.\begin{matrix}(C^2H^3O^2)^4\\ O\end{matrix}\right\} Al^2 + 5H^2O$

$4 \times 59 + 16 + 2 \times 27 + 5 \times 18$

396

Il se forme en abandonnant une solution d'acétate neutre à 8° ou 6° Bé.

Il se dépose, au bout de quelques jours, une croûte blanche d'acétate d'alumine porcelainée, très dure.

Ce dépôt d'alumine en croûte adhère très fortement aux parois des vases dans lesquels il s'est déposé, il offre une surface très lisse. Par son aspect et son état moléculaire, l'état de ce précipité convient parfaitement pour la production de rouges d'alizarine très solides et d'une adhérence à la fibre à toute épreuve. C'est dans cet état que l'on doit rechercher et précipiter l'alumine sur la fibre, pour obtenir des rouges de toute adhérence (indégorgeables au frottement et solides au blanchiment. Dans ces conditions, il faut que les cotons mordancés, séjournent assez longtemps sur leurs mordants.

3° Acétate basique d'alumine — $\left.\begin{matrix}(C^2H^3O^2)^4\\ O\end{matrix}\right\} Al^2 + 2H^2O$

$4 \times 59 + 16 + 2 \times 27 + 2 \times 18$

342

Il se forme en chauffant une solution d'acétate neutre (à 40° C. décomposition lente), (à 80° C. décomposition plus rapide), (à 100° C. décomposition presque instantanée). (Bon mordant d'alumine).

4° Acétate basique appelé autrefois Biacétate d'alumine — $\left.\begin{matrix}(C^2H^3O^2)^4\\ O\end{matrix}\right\} Al^2 + 4H^2O$

$4 \times 59 + 16 + 2 \times 27 + 4 \times 18$

378

Il se forme en évaporant l'acétate neutre à 37° dans des vases plats ; c'est un résidu cristallin présentant un aspect de gomme quand on le mouille.

1re Méthode. — Fabrication de l'acétate d'alumine par double décomposition avec l'acétate de plomb

On prépare en général l'acétate d'alumine pur et exempt de fer, par double décomposition entre l'alun et l'acétate de plomb cristallisé.

On emploie en particulier l'alun d'ammoniaque et le sel de Saturne du commerce.

La réaction est la suivante :

$$Al^2(AzH^4)^2(SO^4)^4 + 24\,aq + 4(C^2H^3O^2)^2Pb + 3\,aq = 4\,SO^4Pb + 2[(C^2H^3O^2)AzH^4]$$
$$907 \qquad 4 \times 378 = 1512 \qquad 4 \times 303 = 1212 \qquad 2 \times 77 = 154$$
$$+ (C^2H^3O^2)^6Al^2 + 27\,aq$$
$$408 \qquad 27 \times 18 = 486$$

Mode opératoire. — D'après l'équation suivante, on dissout d'une part, dans un réservoir spécial ou un bac en bois, 275 kilogrammes d'alun d'ammoniaque dans 500 litres d'eau bouillante bien limpide et exempte de fer.

D'autre part, dans un autre bac en bois, 450 kilogrammes d'acétate de plomb, dans 500 litres d'eau bouillante également.

Ces réservoirs aux solutions sont situés au-dessus d'une cuve en bois munie d'agitateurs à palettes mus mécaniquement. Ils peuvent déverser leur contenu après filtration intermédiaire, dans une cuve de réaction.

On vide donc les solutions d'alun et d'acétate de plomb simultanément dans la cuve de réaction. On met l'agitateur en mouvement ; la double décomposition a lieu en même temps.

Lorsque les solutions sont mélangées, on arrête l'agitation et on laisse déposer le sulfate de plomb formé. On obtient alors environ 1 000 litres de liqueur d'acétate d'alumine à 6° Bé, 5 et à 40 C.

Cette solution contient encore un peu de sulfate d'alumine non transformé, mais qui n'est pas nuisible pour les besoins de la teinture. Si on voulait opérer la réaction complète, il fau-

drait faire des essais de précipitation successifs sur des parties aliquotes de la solution et, de proche en proche, avec une solution titrée d'alun et une solution titrée d'acétate de plomb, de façon à déterminer le point exact où il ne reste plus ni sulfate dans la liqueur, ni acétate de plomb en excès. On opère alors en grand sur la quantité mise en œuvre, avec les proportions trouvées. Un simple calcul indiquera la quantité de l'un ou l'autre sel à ajouter pour obtenir une réaction complète.

Cet acétate d'alumine (fabriqué avec de l'alun) n'est pas pur. Il contient également en solution de l'acétate d'ammoniaque provenant de la réaction intermédiaire entre le sulfate d'ammoniaque et l'acétate de plomb. Si on veut un acétate exempt d'autre sel, il faut employer le sulfate d'alumine aussi pur que possible, et exempt de fer, du moins pratiquement.

L'opération est exactement semblable et on opère suivant la réaction :

$$\underset{342}{(SO^4)^3Al^2} + \underset{3 \times 378 = 1134}{3(C^2H^3O^2)^2Pb} + 3\,aq = \underset{408}{(C^2H^3O^2)^6Al^2} + \underset{909 + 54}{3\,SO^4Pb + 3\,aq}$$

On dissout 125 kilogrammes de sulfate d'alumine commercial à 68 % $(SO^4)^3Al^2$ dans 500 litres d'eau bouillante. Puis 280 kilogrammes d'acétate de plomb cristallisé dans 500 litres également, on mélange les solutions comme précédemment, et on obtient, après dépôt du sulfate de plomb formé, 1 000 litres de mordant à 5° Bé.

Remarque. — Les acétates ou mordants d'alumine, ainsi préparés, sont excellents pour les besoins de la teinture en rouge d'Andrinople; malheureusement, ils ont le défaut d'être d'un prix assez élevé, à cause de l'emploi de l'acétate de plomb. En effet, le résidu de sulfate de plomb formé n'a pas beaucoup de valeur marchande. On a cherché à diminuer le prix de revient de ce mordant par beaucoup de moyens ; dont le premier fut la régénération de l'acétate de plomb à l'aide du sulfate, par les méthodes ci-dessous :

Régénération des boues de sulfate de plomb

1° *Avec la chaux*

$$\underset{303}{SO^4Pb} + \underset{56}{CaO} = \underset{136}{SO^4Ca} + \underset{223}{PbO}$$

Pour 1 kilogramme de boues contenant en moyenne 60 % de sulfate de plomb, il faut environ 0,200 kil. de chaux vive.

On mélange les liqueurs contenant en suspension le sulfate de plomb avec un lait de chaux, et on fait bouillir fortement. Le sulfate de plomb blanc se transforme peu à peu en oxyde également insoluble. Lorsque tout est transformé, on laisse déposer, lave à grande eau jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par l'oxalate d'ammoniaque ou seulement très légèrement.

On dissout alors le précipité d'oxyde dans l'acide acétique suivant l'équation.

$$\underset{223}{PbO} + \underset{120}{2\,C^2H^3O.\,OH} = \underset{325}{(C^2H^3O^2)^2Pb} + \underset{18}{H^2O}$$

Avec 1 kilogramme de boues de sulfate de plomb bien lavées et exemptes de mordant d'alumine, contenant 606 grammes de SO^4Pb ; on récupère théoriquement 650 grammes d'acétate de plomb, il faut 200 grammes de chaux vive et 600 grammes d'acide acétique à 40 % $C^2H^4O^2$.

Prix de revient :	1 kilogramme d'acide acétique à 40 %.	0 fr. 34
	300 grammes de chaux vive à 30 fr. les 1 000 kilogrammes .	0 fr. 01
	1 kilogramme d'acétate de plomb.	0 fr. 35

2° *Avec le carbonate de soude*

$$\underset{303}{SO^4Pb} + \underset{106}{CO^3Na^2} = \underset{142}{SO^4Na^2} + \underset{267}{CO^3Pb}$$

$$\underset{267}{CO^3Pb} + \underset{120}{2\,C^2H^4O^2} = \underset{325}{(C^2H^3O^2)^2Pb} + \underset{18}{H^2O} + \underset{44}{CO^2}$$

Les boues de sulfate de plomb, bien lavées et bien déposées, titrent en général 57,5 à 60 % de SO^4Pb, le sel Solvay, 98 % CO^3Na^2, l'acide acétique, 40 % $C^2H^4O^2$.

On délaye 500 à 525 kilogrammes de boues de sulfate de plomb dans 1 000 litres d'eau bouillante et on ajoute 100 à 110 kilogrammes de sel Solvay ; on laisse bouillir fortement pendant plusieurs heures, on laisse déposer, on filtre et on lave.

Les boues de carbonate de plomb séparées de la solution de sulfate de soude formé sont dissoutes dans 300 litres d'acide acétique à 40 % à l'ébullition. On obtient une liqueur légèrement trouble d'acétate de plomb que l'on peut réemployer dans la précipitation de l'alun ou du sulfate d'alumine pour obtenir l'acétate suivant une des deux équations données précédemment.

Pour obtenir l'acétate de plomb cristallisé, il faudrait, avant la réaction, laver à fond les boues, qui contiennent, outre le sulfate de plomb insoluble, les produits suivants solubles :

Le sulfate d'alumine ou alun d'ammoniaque, un peu d'acétate d'alumine et d'ammoniaque provenant des opérations précédentes. On lave jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par l'ammoniaque ; on laisse déposer le sulfate de plomb pur et le traite alors comme précédemment.

3° *Avec la soude caustique*

$$\underset{303}{SO^4Pb} + \underset{80}{2\,NaOH} = \underset{142}{SO^4Na^2} + \underset{223}{PbO} + \underset{18}{H^2O}$$

Lessive de soude à 36° Bé $d = 1{,}3324$ contenant 30 % NaOH, pour 1 kilogramme de boues contenant 60 % de SO^4Pb, il faut 0,540 kil. de lessive contenant 30 % NaOH.

On fait bouillir le mélange, lave à grande eau jusqu'à ce que les eaux ne précipitent plus par le chlorure de baryum ; on filtre et on fait dissoudre dans l'acide acétique comme précédemment. 1 kilogramme de boues de sulfate de plomb à 60 % SO^4Pb donne 0,600 kil. d'acétate de plomb.

Prix de revient : On emploie donc pour 1 kilogramme d'acétate de plomb régénéré à	0 fr. 64 le kil.
1 kilogramme d'acide acétique à 40 %	0 fr. 30
1 kilogramme de lessive caustique à 30 %	0 fr. 10
	0 fr. 40

Cette dernière méthode est plus avantageuse dans la pratique et donne lieu à moins de surveillance pour la fabrication ; les rendement sont meilleurs ; aussi dans les ateliers de teinture, où la quantité à régénérer est en somme assez faible, on pourra la préférer.

Les solutions de sulfate de soude qui en résultent peuvent être employées avec avantage pour les bains de teinture en couleurs diamines, de sorte qu'il n'y a pas de résidu.

2e *Méthode. — Fabrication de l'acétate d'alumine avec l'alumine et l'acide acétique.*

Cette méthode consiste simplement à précipiter l'alumine d'un sel d'alumine, par exemple le sulfate, à l'aide du carbonate de soude. On lave et filtre l'alumine en gelée et on la dissout dans l'acide acétique.

$$\underset{103 + 54 = 157}{Al^2O^3.\,3\,H^2O} + \underset{6 \times 60 = 360}{6\,C^2H^4O^2} = \underset{408}{(C^2H^3O^2)^6Al^2} + \underset{108}{6\,H^2O}$$

Cette méthode est peu employée, car l'alumine se dissout très mal dans l'acide acétique ; et il est très difficile de la filtrer, et d'opérer les lavages, pour la débarrasser complètement des sulfates de soude qu'elle contient.

Cependant par cette méthode, exécutée avec soin, on obtient un acétate d'alumine pur à degré élevé, dont l'emploi dans la teinture en rouge est favorable. C'est l'acétate neutre à 8 ou 9° Bé, dont nous avons parlé plus haut, et qui laisse déposer l'alumine porcelainée adhérente.

3e *Méthode. — Préparation de l'acétate d'alumine avec l'acétate de chaux.*

On peut dans cette méthode par double décomposition, employer le sulfate d'alumine ou l'alun pareillement à la première méthode à l'acétate de plomb.

1° *Avec le sulfate d'alumine*

$$\underset{342}{(SO^4)^3Al^2} + \underset{474}{3\,(C^2H^3O^2)^2Ca} = \underset{408}{3\,SO^4Ca} + \underset{408}{(C^2H^3O^2)^6Al^2}$$

2° *Avec l'alun d'ammoniaque*

$$\underset{906}{(SO^4)^3Al^2.\,SO^4(AzH^4)^2 + 24\,aq} + \underset{704}{4\,\{(C^2H^3O^2)^2Ca + aq\}} =$$

$$\underset{408}{(C^2H^3O^2)^6Al^2} + \underset{154}{2\,C^2H^3O^2AzH^4} + \underset{544}{4\,SO^4Ca} + \underset{504}{28\,aq}$$

$$\underset{120}{2\,C^2H^3O^2.\,H} + \underset{56}{CaO} = \underset{158}{(C^2H^3O^2)^2Ca} + \underset{18}{H^2O}$$

Acide acétique à 40 % $C^2H^4O^2$

Acétate de chaux commercial à 90 % $(C^2H^3O^2)^2Ca$

Sulfate d'alumine à 68 % $(SO^4)^3Al^2$ et 20 % Al^2O^3

Alun d'ammoniaque à 99 % $(SO^4)^3Al^2.\,SO^4(AzH^4)^2 + 24\,aq$ et 11,25 % Al^2O^3.

On dissout 500 kilogrammes de sulfate d'alumine du commerce à 68 $^0/_0$ $(SO^4)^3Al^2$ dans 2.000 litres d'eau bouillante et 500 kilogrammes d'acétate de chaux provenant des fabriques d'acide pyroligneux dans 2 000 litres d'eau également ; on mélange les solutions comme nous l'avons décrit à la première méthode, le sulfate de chaux se précipite en partie, on laisse refroidir et déposer. On filtre et obtient alors 4 mètres cubes de liqueur d'acétate d'alumine brut à 5° Bé .

Pour éliminer le plus possible de sulfate de chaux, lequel est soluble en partie dans les liqueurs, on peut prendre des solutions primitives de concentration double. — 500 kilogrammes par 1 000 litres. — On étend ensuite (après séparation du sulfate de chaux) avec de l'eau pure, pour avoir du mordant à 5° Bé.

En partant de l'alun d'ammoniaque, on opère comme précédemment, mais avec :

1° Une solution d'alun de 906 kilogrammes dans 2 000 ou 1 000 litres d'eau bouillante ;

2° Une solution d'acétate de chaux commercial de 700 kilogrammes dans 2 000 ou 1 000 litres.

On étend d'eau de façon à faire 7 000 litres de liqueur qui doit peser 4° Bé.

Si on ne veut pas employer l'acétate de chaux du commerce qui en général est assez impur, on peut le préparer en dissolvant 170 kilogrammes de chaux vive dans 900 litres d'acide acétique à 40 $^0/_0$.

Remarque. — Cette méthode ne donnera que des acétates ou pyrolignites d'alumine impurs ne convenant que pour les qualités de rouge inférieures, car ils donneront toujours des nuances plus ternes que les acétates préparés avec l'acétate de plomb.

5° Aluminates alcalins. — On emploie dans certains cas les aluminates alcalins de soude ou de potasse comme mordants pour la teinture en rouge d'Andrinople.

Le procédé de fabrication du mordant consiste simplement à faire dissoudre, jusqu'à refus, l'alumine en gelée récemment précipitée, dans les lessives de soude ou de potasse caustique.

1re *Méthode*

$$\underset{342}{(SO^4)Al^3} + \underset{300}{3\,CO^3Ca} = \underset{408}{3\,SO^4Ca} + \underset{102}{Al^2O^3} + \underset{132}{3\,CO^2}$$

$$\underset{204}{2\,Al^2O^3} + \underset{240}{6\,NaOH} = \underset{390}{2\,Al^2O^3.\,3\,Na^2O} + \underset{54}{3\,H^2O.}$$

On dissout, dans 1 000 litres d'eau bouillante, 240 kilogrammes de sulfate d'alumine commercial à 68 $^0/_0$ $(SO^4)^3Al^2$; on précipite l'alumine par 160 kilogrammes de craie ou calcaire en poudre et on redissout l'alumine dans 200 kilogrammes de lessive de soude caustique à 36° Bé . On filtre et on ajoute l'eau nécessaire pour faire 2 000 litres de mordant.

La soude caustique redissout l'alumine, sans attaquer sensiblement le sulfate de chaux ou le calcaire en excès.

Le mordant, ainsi préparé, donne une liqueur correspondante à 120 kilogrammes de sulfate d'alumine du commerce, par 1 000 litres de bain.

2e *Méthode*

$$(SO^4)^3Al^2 + \underset{204}{3\,CO^3Na^2} = \underset{240}{3\,SO^4Na^2} + \underset{102}{Al^2O^3} + \underset{132}{3\,CO^2}$$

$$\underset{204}{2\,Al^2O^3} + \underset{240}{6\,NaOH} = \underset{390}{2\,Al^2O^3.\,3\,Na^2O} + \underset{54}{3\,H^2O}$$

Pour 200 kilogrammes de sulfate d'alumine par 1 000 litres, contenant 136 kilogrammes de $(SO^4)^3Al^2$, on ajoute 100 kilogrammes de carbonate de soude et 150 litres de soude caustique, et on filtre.

Dans ce cas, l'aluminate de soude contient du sulfate de soude. Si on veut avoir l'aluminate pur, il faut laver le précipité d'alumine en gelée jusqu'à ce que les eaux du lavage ne contiennent plus de sulfate à la réaction du chlorure de baryum. On dissout alors le précipité d'alumine dans la lessive de soude caustique.

On peut également dissoudre d'après la réaction suivante :

$$\underset{312}{2\,Al^2O^3.\,3\,H^2O} + \underset{240}{6\,NaOH} = 2\,Al^2O^3.\,3\,Na^2O + 9\,H^2O$$

312 kilogrammes d'alumine sèche, dans une solution bouillante de 240 kilogrammes de soude caustique, ou 800 kilogrammes = 600 litres de lessive de soude caustique à 36° Bé, contenant 30 $^0/_0$ de NaOH correspondant à 15 mètres cubes de mordant.

Les aluminates alcalins sont, en général, employés pour les procédés rapides de teinture en rouge d'alizarine ; dans ce cas, ils rentrent un peu dans la catégorie des mordants composés surtout pour l'application à la teinture en rouge économique.

Associés aux huiles, ils forment des mordants aluminates-oils applicables en une seule fois.

Mais l'adhérence des hydrates précipités sur les fibres n'est pas aussi forte que celle des hydrates provenant des mordants à l'acétate. On obtient, par leur emploi, des rouges bien pénétrés.

6° Mordants composés. — Ainsi que nous l'avons indiqué au début de ce chapitre, ce sont les mordants composés qui sont en général les plus employés, en teinture. Ils conviennent mieux sous tous les rapports généraux (facilement décomposables, emploi économique, sécurité dans leur emploi). On peut les préparer absolument exempts de fer et les rouges que l'on obtient avec eux sont de toute beauté, au point de vue de la vivacité et de la solidité.

Voici ci-dessous un mordant d'alumine facilement décomposable à l'état humide, que l'on peut employer indistinctement soit en séchant après mordançage, soit sans sécher.

C'est en quelque sorte un sulfacétate d'alumine très basique.

On le prépare de la façon suivante :

Pour 1000 litres de mordant.

On dissout 120 kilogrammes d'alun ammoniacal
ou 100 » de sulfate d'alumine
dans 500 litres d'eau bouillante,

on laisse refroidir à 40° C. environ.

On dissout, d'autre part, 25 kilogrammes de sel Solvay dans 250 litres d'eau froide.

On ajoute peu à peu la solution de sel Solvay à la solution d'alun, ou de sulfate d'alumine, en agitant vivement. Au début, il se forme un vif dégagement de gaz carbonique et des petits grumeaux d'alumine en gelée qui se redissolvent par l'agitation continue. A la fin de l'opération, on obtient un léger trouble laiteux d'alumine, persistant. La liqueur doit alors être neutre ou presque neutre au papier de tournesol. Si elle était trop acide, il faudrait encore ajouter un peu de sel Solvay dissous dans l'eau froide, jusqu'à obtention d'une liqueur neutre et d'un trouble laiteux persistant d'alumine précipitée.

Ce précipité doit être fin et très divisé pour pouvoir se redissoudre facilement dans l'acide acétique que l'on ajoutera ensuite.

En conséquence, il faut employer des solutions aussi froides que possible et agiter énergiquement lors du mélange des solutions de carbonate de soude et d'alun. En tout cas, 40° C. est une température maxima que l'on ne doit pas dépasser et, autant que possible, ne pas atteindre avec les solutions d'alun ou sulfate d'alumine primitives.

On ajoute ensuite par petites portions à la fois, et en agitant vivement, environ 20 à 25 litres d'acide acétique du commerce à 40 % $C^2H^4O^2$. Le précipité d'alumine, ou trouble laiteux, se redissout peu à peu, et la solution devient de plus en plus limpide. Lorsqu'elle est à ce point, on cesse d'ajouter de l'acide acétique et on complète le volume du mordant avec de l'eau froide, pour faire 1000 litres. — Il devient d'une limpidité parfaite et marque environ 8° Bé.

Remarques. — Comme nous le disions plus haut, ce mordant est très facilement décomposable et peut servir, par cette propriété même, à mordancer les cotons, sans faire suivre cette opération d'un séchage. Il se décompose en quelques heures sur les fibres imprégnées et restées à l'état humide. L'alumine en gelée se précipite sur ces fibres et on peut les teindre après les avoir simplement lavées. Quelquefois aussi, ce mordant se décompose en peu de temps dans les cuves mêmes où il a été préparé et on retrouve, par des temps secs et froids, les liqueurs de toute une cuve, prises en masse, en une gelée épaisse et transparente d'alumine coagulée. Pour cette raison, il ne faut pas le préparer trop longtemps à l'avance et ne doit le fabriquer qu'au fur et à mesure des besoins. Lorsque cet inconvénient se produit, il faut chauffer légèrement à l'aide d'un barboteur de vapeur et ajouter un peu d'acide acétique jusqu'à ce que la gelée se redissolve peu à peu et que le mordant ait repris sa fluidité aqueuse primitive.

Remarque. — On peut également préparer un mordant analogue en fabriquant un sulfate basique d'alumine, de la même façon que précédemment, mais sans ajouter autant de sel Solvay et de façon à ne pas produire le trouble laiteux à redissoudre.

On peut employer par exemple :

Pour 1000 litres de mordant,

120 kilogrammes d'alun ammoniacal
ou 100 » de sulfate d'alumine
et de 20 » à 22 kilogrammes de sel Solvay.

On opère comme précédemment l'addition de la solution de sel Solvay et on arrête lorsqu'on commence à apercevoir le trouble léger et persistant. On laisse déposer et soutire le liquide clair dont on parfait le volume à 1000 litres, en ajoutant de l'eau. Ce mordant offre moins de sécurité que le précédent, car il est encore légèrement acide au papier de tournesol et les cotons imprégnés et séchés peuvent être légèrement attaqués par la petite quantité d'acide sulfurique existant

encore. Dans le précédent, au contraire, l'acidité provenant de l'addition d'acide acétique est par conséquent d'une innocuité parfaite pour l'altération des fibres. Cette qualité le fait préférer au mordant de sulfate basique dans le cas où l'on doit sécher les cotons imprégnés. Mais on peut parfaitement l'employer. En un mot, si on ne sèche pas les cotons, il convient surtout pour mordancer les cotons ayant subi les opérations des huilages sur six ou sept bains d'huile tournante naturelle.

Mordant hyposulfite — On peut obtenir, à l'aide de solutions d'hyposulfite de soude et de sulfate d'alumine, un mordant pour rouge turc facilement décomposable.

On le prépare de la façon suivante :

On dissout 100 kilogrammes de sulfate d'alumine dans 500 litres d'eau bouillante, on laisse refroidir complètement, on neutralise l'excès d'acide par une solution froide de 30 kilogrammes environ de sel Solvay dans 250 litres d'eau, puis on ajoute une solution bien froide de 150 kilogrammes d'hyposulfite de soude dans 250 litres d'eau ; on obtient alors 1 000 litres de mordant que l'on emploie en liqueur claire et froide.

Ce mordant peut être employé sans inconvénient d'altération des fibres imprégnées et on peut le faire sécher à une température de 60° à 70° et au-dessus, sans crainte pour leur solidité.

Voici ci-dessous quelques essais dynamométriques exécutés, avec des fibres imprégnées de mordants divers à l'hyposulfite et séchés à 70°C. pendant 12 heures.

Premier essai de mordant à l'hyposulfite. — Sulfate d'alumine et hyposulfite de soude pour 1 000 centimètres cubes eau :

100 grammes de sulfate d'alumine
20 » de sel Solvay
200 » d'hyposulfite de soude.

	Cinq essais dynamométriques					Moyenne
Solidité des fibres avant le mordançage	68	60	76	67	70	**68**
Solidité des fibres après séchage sur mordançage à 70° C	77	84	84	76	68	**78**

Deuxième essai de mordant à l'hyposulfite pour 1 000 centimètres cubes eau :

100 grammes de sulfate d'alumine
30 » de sel Solvay
200 » d'hyposulfite de soude.

	Cinq essais dynamométriques					Moyenne
Solidité des fibres avant mordançage	95	105	95	97	100	**98**
Solidité des fibres après séchage sur le mordant	122	130	115	125	120	**122**
Les mêmes après teinture et termines	95	95	90	100	95	**95**

Ces tableaux précédents montrent la parfaite innocuité du mordant pour l'altération des fibres, mais, il a l'inconvénient de donner, sur les fibres séchées, un dépôt de soufre qui rend les cotons légèrement jaunâtres. Les rouges obtenus acquièrent une nuance ponceau et les fibres ne sont pas aussi souples après teinture qu'avec l'emploi des autres mordants. Il a l'inconvénient de donner un peu de raideur aux fibres. La résistance des rouges aux hypochlorites est un peu supérieure avec ce mordant de nature réductrice qu'avec les autres mordants. On l'emploiera dans quelques cas particuliers pour obtenir des rouges solides à l'air et aux intempéries.

Autres mordants composés. — On peut préparer une foule d'autres mordants composés ; les uns contenant l'huile tournante en solution ; comme les aluminates-oils, d'autres contenant en outre des sels d'étain ; nous les étudierons en même temps que les mordants d'étain en donnant leur composition et leur préparation.

Voici néanmoins, ci-dessous, la composition et la préparation d'un mordant de ce genre.

1° Dissoudre 15 kilogrammes d'alun d'ammoniaque dans 50 litres d'eau bouillante, ajouter ensuite 22,500 lit. de lessive caustique à 36° Bé. Le précipité d'alumine se redissout complètement, et on obtient l'aluminate de soude en liqueur limpide.

2° Mélanger ensuite :

10 litres de sulforicinate d'ammoniaque
et 6 » d'huile tournante,
ajouter 2 » d'ammoniaque en remuant bien,

de façon à former une pâte bien homogène, ajouter 5 litres d'eau bouillante et bien remuer pour avoir une émulsion bien homogène ; puis ajouter cette émulsion à l'aluminate précédent.

3° Dissoudre 1 kilogramme d'acide tartrique dans 2 litres d'eau bouillante ; puis 1 kilogramme de sel d'étain dans 2 litres d'eau bouillante ; ajouter 1 litre d'ammoniaque à cette seconde solution en agitant bien, de façon à avoir un précipité bien homogène. Ajouter ce précipité à la solution d'acide tartrique. Il se forme alors des cristaux insolubles de tartrate d'étain qui se déposent rapidement. Ajouter alors, en agitant, 1 litre d'ammoniaque, les cristaux se redissolvent, et la liqueur s'éclaircit ; ce tartrate d'étain ammoniacal est alors ajouté aux mélanges précédents et le mordant-huile est prêt. On étend au volume de 150 litres avec de l'eau pure et froide.

7° Mordants divers. — Sous cette dénomination, nous comprendrons les divers sels d'alumine pouvant fonctionner également comme mordants.

Nous citerons :

1° *Le Tartrate double d'alumine et d'ammoniaque*

$$(SO^4)^3Al^2 + SO^4(AzH^4)^2 + 24\,aq + 4\,C^4H^6O^6 + 6\,AzH^3 + 4\,H^2O =$$
$$906 \qquad 4 \times 150 = 600 \qquad 136 \qquad 72$$

$$(C^4H^4O^6)^3Al^2 + C^4H^4O^6(AzH^4)^2 + 4\,SO^4(AzH^4)^2 + 4\,H^2O + 24\,aq$$
$$498 \qquad 184 \qquad 4 \times 132 = 528 \qquad 72 \qquad 432$$

Le résultat de l'équation est trop élevé dans la pratique et on prépare le mordant comme il suit :

On dissout 120 grammes d'alun dans 500 centimètres cubes d'eau limpide, bouillante, on laisse refroidir et on ajoute 90 centimètres cubes d'ammoniaque à 20 °/₀ ; le précipité d'alumine se forme ; on le redissout avec une solution de 60 grammes d'acide tartrique dans 400 centimètres cubes d'eau, et le mordant est préparé.

On peut également préparer un mordant-huile avec les proportions suivantes :

120 grammes d'alun d'ammoniaque
100 centimètres cubes d'ammoniaque
et 25 grammes d'acide tartrique,

On mélange à ce mordant :

150 centimètres cubes d'huile sulforicinate d'ammoniaque en émulsion et on fait un volume de 1 000 centimètres cubes avec le bain ainsi préparé.

Dans ce cas, les cotons sont huilés et mordancés en une seule fois.

2° *Sulfocyanate d'alumine*

$$3\,(CAzS)^2Ba + 2\,H^2O + (SO^4)^3Al^2 = 3\,SO^4Ba + (CAzS)^6Al^2$$
$$693 \qquad 342$$

Avec du sulfate d'alumine à la teneur de 68 °/₀ $(SO^4)^3Al^2$, on prépare le mordant comme il suit :

On dissout 125 grammes de sulfate d'alumine dans 500 centimètres cubes d'eau bouillante, puis 175 grammes de sulfocyanate de baryum dans 500 centimètres cubes d'eau, puis lorsque les solutions sont froides, on les mélange, le sulfate de baryum se dépose et on filtre ; la solution contient le sulfocyanate d'alumine que l'on peut employer comme mordant.

3° *Salicylate d'alumine*

$$(SO^4)^3Al^2 + SO^4(AzH^4)^2 + 24\,aq + 3\,C^6H^4\begin{cases}CO - ONa\\ OH\end{cases} =$$
$$906 \qquad 3 \times 160 = 480$$

$$(SO^4)3\,NaH + SO^4(AzH^4)^2 + 24\,aq + \begin{matrix} C^6H^4\begin{cases}CO - O\\ O\end{cases}\!\!>Al \\ C^6H^4\begin{cases}CO - O\\ O\end{cases} \\ C^6H^4\begin{cases}CO - O\\ O\end{cases}\!\!>Al \end{matrix}$$

On l'obtient par double décomposition entre les solutions de sulfate d'alumine ou d'alun, et le salicylate de soude.

Remarque. — Lorsque les sels d'alumine employés comme mordants ne sont pas facilement ou pratiquement décomposables en alumine hydratée par séchage sur fibres, il faut, dans ces conditions, imprégner au préalable les fibres à mordancer, avec des solutions tanniques concentrées et chaudes. On procède ensuite au mordançage, et la combinaison tannin-alumine formée, agit alors plus efficacement pour la teinture.

Mordants d'étain.

Comme nous l'avons indiqué plus haut, les mordants d'alumine sont les bases principales de la teinture en rouge d'alizarine, pour la formation de la laque, mais les mordants d'étain viennent apporter leur appoint en seconde ligne. De tous temps, en effet, on a reconnu que la présence des sels d'étain dans la composition de la laque d'alizarine, donnait à celle-ci plus de vivacité, plus de solidité et plus d'adhérence aux fibres.

Comme pour les mordants d'alumine, il y a une foule de mordants d'étain, employés dans les procédés de teinture. Nous donnerons simplement les principaux qui tous sont préparés, en général, avec le sel d'étain (protochlorure d'étain).

Protochlorure d'étain. — Le protochlorure d'étain, chlorure stanneux ou sel d'étain, se prépare par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'étain granulé. On fait la dissolution dans une chaudière en cuivre, chauffée à feu nu ou par la vapeur

(1) $$Sn + 2\,HCl = SnCl^2 + 2\,H.$$

On emploie environ 10 kilogrammes d'étain ordinaire et 20 litres d'acide chlorhydrique, il se dégage de l'hydrogène pendant la réaction et il faut avoir soin de munir le dessus de la chaudière d'une hotte avec cheminée d'appel pour le dégagement des vapeurs. L'attaque commence à froid, et elle se calme lorsque la liqueur marque 45° Bé. On chauffe alors doucement jusque vers 70° C. pour continuer et poursuivre la réaction. Lorsque la liqueur marque 75° à 78° Bé on l'abandonne à la cristallisation dans des terrines en grès. On fait égoutter les cristaux et les fait sécher à l'abri du soleil, dans un endroit obscur, pour éviter qu'ils ne se recouvrent d'une couche d'oxychlorure insoluble.

Le chlorure stanneux anhydre est brillant, à cassure vitreuse, il cristallise de sa solution en prismes blancs, devenant facilement jaunâtres et renfermant $SnCl^2 + 2H^2O$.

Il est très soluble dans l'eau et s'y dissout avec abaissement de température. Il est facilement oxydable et tous les agents chlorurants ou oxydants le transforment en chlorure stannique.

Il peut aussi être réduit facilement en étain métallique par le cyanure de potassium.

Le chlorure d'étain laissé à l'air humide ne tarde pas à absorber l'oxygène pour se transformer, en partie, en oxymuriate insoluble. Il faut éviter ces inconvénients dans la pratique et n'employer, dans la préparation des mordants pour rouge turc, qu'un sel d'étain bien cristallisé en fines aiguilles et exempt d'oxymuriate.

Le chlorure stanneux forme facilement des sels doubles avec les chlorures alcalins.

Le chlorure double d'étain et d'ammoniaque est assez employé en mélange avec le mordant d'alumine pour former un mordant composé donnant une laque plus vive et plus solide.

On mélange les solutions aqueuses des deux sels suivant les proportions de la réaction

$$\underset{295}{SnCl^2.\,2\,aq} + \underset{212}{4\,AzH^4Cl} = \underset{455}{SnCl^2 + (AzH^4Cl)^4}$$ } 99,5 kil. de sel d'étain et 22 kil. de sel ammoniac

Il se combine également au gaz ammoniac.

Une dissolution de sel d'étain, additionnée d'acide tartrique, n'est pas précipitée par la soude ou le carbonate de soude ; les liqueurs alcalines qui en résultent sont douées d'un grand pouvoir réducteur.

Chlorure stannique. — Le tétrachlorure d'étain, chlorure stannique ou liqueur fumante de Libavins, se prépare à l'aide du sel d'étain.

On fait agir l'acide azotique fumant sur un mélange d'acide chlorhydrique et de sel d'étain ; il se forme du chlorure stannique, en même temps qu'un peu de sel ammoniac, avec un dégagement léger de vapeurs nitreuses, d'après la réaction :

(1) $$4\,SnCl^2 + 9\,HCl + AzO^3H = 4\,SnCl^4 + AzH^4Cl + 3\,H^2O$$

Lorsqu'il n'y a pas d'acide chlorhydrique, il y a simplement oxydation, la moitié de l'étain se transforme en tétrachlorure et l'autre moitié en acide stannique.

On prépare également le chlorure stannique en oxydant le sel d'étain par un chlorate alcalin et l'acide chlorhydrique.

Le chlorure stannique peut agir comme dissolvant sur un grand nombre de corps, il dissout à chaud le soufre cristallisé, l'iode, le phosphore ordinaire ; il absorbe le gaz ammoniac en donnant une poudre sublimable et hygrométrique ; cette poudre sublimée se dissout complètement dans l'eau et la solution limpide devient gélatineuse au bout de quelques jours.

Le chlorure stannique se combine avec l'eau avec avidité, il donne plusieurs hydrates solubles. Le chlorure stannique hydraté est employé sous le nom d'oxymuriate d'étain, il dissout l'étain et l'oxyde stanneux, et est ramené à l'état de chlorure stanneux.

Bioxyde d'étain. — On emploie souvent, dans la teinture en rouge d'Andrinople, la pâte de bioxyde d'étain ou oxyde stannique hydraté, récemment précipité. Il entre dans la composition

de la laque d'alizarine en lui donnant plus de feu et de solidité ; on peut l'introduire avec avantage dans les bains de teinture.

On l'obtient en précipitant une solution de chlorure stannique par l'ammoniaque, le carbonate de soude ou le carbonate de chaux, lavant et filtrant la pâte blanche obtenue. On peut encore l'obtenir en précipitant le stannate de soude ou de potasse par l'acide chlorhydrique. C'est une masse gélatineuse blanche qui se modifie en partie par la dessiccation. L'hydrate récemment précipité est soluble dans les acides concentrés, dans la potasse étendue et dans l'ammoniaque.

Dans la pratique, on prépare cette pâte de bioxyde d'étain, en partant du sel d'étain, que l'on oxyde d'abord par l'acide nitrique comme nous l'avons vu précédemment pour le transformer en chlorure stannique ; puis on précipite la solution aqueuse obtenue par le sel Solvay, suivant la réaction :

$$SnCl^4 + 2CO^3Na^2 + H^2O = SnO^2H^2O + 4NaCl + 2CO^2.$$

On lave bien le précipité à fond, on décante et on filtre la pâte d'hydrate stannique obtenue, sur une toile de coton. On l'emploie telle quelle pour les besoins de la teinture.

Stannates alcalins.— On les obtient en dissolvant l'acide stannique dans un alcali ou en fondant un hydrate stannique quelconque avec un alcali. On les emploie quelquefois avec les aluminates alcalins pour former des mordants composés.

Les stannates alcalino-terreux de calcium et de magnésium donnent également des mordants composés et poussent les nuances de la laque d'alizarine vers le violet.

Chlorostannates alcalins. — Les chlorostannates alcalins sont d'un emploi fréquent pour l'avivage des nuances d'alizarine ; on les obtient en mélangeant le chlorure stannique et les chlorures de potassium, de sodium ou d'ammonium suivant les formules

$$SnCl^4 + 2\,KCl \quad \text{ou} \quad SnCl^4 + 2\,NaCl \quad \text{ou} \quad SnCl^4 + 2\,AzH^4Cl.$$

Le chlorostannate d'ammoniaque est surtout le plus employé, sous le nom de SEL PINCK ou PINK SALT.

Il s'obtient en mélangeant suivant les proportions ci-dessous :

$$\underset{260\text{ grammes}}{SnCl^4} + \underset{106\text{ grammes}}{2\,AzH^4Cl} = 366 \text{ grammes de pink salt}$$

chlorure stannique et chlorhydrate d'ammoniaque.

On le prépare en partant du sel d'étain ordinaire, qu'on transforme en chlorure stannique par la réaction (1) déjà citée.

$$\underset{900}{4\,SnCl^2 + 2\,aq} + \underset{328,5}{9\,HCl} + \underset{63}{AzO^3H} = \underset{1040}{4\,SnCl^4} + \underset{53}{AzH^4Cl} + \underset{198}{11\,H^2O}$$

Le second membre de cette équation contient déjà du sel ammoniac, il suffit donc de reprendre le résultat total de cette réaction et d'ajouter la quantité de sel ammoniac nécessaire pour compléter la formule du sel Pinck comme ci-dessous :

$$\underset{1040}{4\,SnCl^4} + \underset{53}{AzH^4Cl} + \underset{371}{7\,AzH^4Cl} = \underset{1464}{4\,[SnCl^4.\,2\,AzH^4Cl]}$$

Pour 90 kilogrammes de sel d'étain cristallisé, on ajoute
164 » d'acide chlorhydrique à 22° Bé
et 13 » d'acide nitrique à 35° Bé 5,

et chauffe, légèrement pour amorcer la réaction ; celle-ci a lieu tout à coup avec un vif dégagement de chaleur. Lorsqu'elle est terminée, on ajoute 38 kilogrammes de sel ammoniac et on obtient le sel Pinck.

On peut également, en partant du sel d'étain, opérer la transformation en chlorure stannique, à l'aide du chlorate de potasse, de soude ou d'ammoniaque, suivant la réaction

(1) $$3\{SnCl^2 + 2\,aq\} + ClO^3K + 6\,HCl = KCl + 3\,SnCl^4 + 9\,aq$$
$$3 \times 225 = 675 \quad 122 \quad 219 \quad 74 \quad 780 \quad 162$$

et préparer le sel Pinck avec les proportions suivantes :

(2) $$\underset{780}{3\,SnCl^4} + \underset{318}{6\,AzH^4Cl} = \underset{1098}{3\,\{SnCl^4 2\,AzH^4Cl\}}$$

On prend 67,5 kil. de sel d'étain cristallisé, on ajoute
12,2 » de chlorate de potasse, et
120,0 » d'acide chlorhydrique à 20 $^0/_0$ HCl 13° Bé

On chauffe pour amorcer la réaction ; celle-ci, une fois commencée, est très vive, et elle se produit avec un dégagement de chaleur intense, comme celle avec l'acide azotique. Lorsqu'elle est terminée, on ajoute au produit de cette réaction, 32 kilogrammes de sel ammoniac ; le pinck salt ou chlorostannate d'ammoniaque est formé. Il se dépose de ses solutions concentrées et froides, à l'état d'un précipité cristallin blanc, soluble à 18° C. dans 3 parties d'eau. Si on fait bouillir sa solution en l'étendant d'eau, elle laisse déposer de l'hydrate stannique, ce qui indiquerait que le sel de pinck renfermerait du chlorure métastannique.

On l'emploie tel quel, en mélange avec l'huile en dissolution ammoniacale, ou avec le mordant d'alumine en dissolution aqueuse, pour donner plus de vivacité, d'uni et de solidité à la laque d'alizarine.

Les chlorostannates des métaux alcalino-terreux, tels que ceux de baryum, calcium et magnésium, sont peu solubles dans l'eau, ils se préparent d'ailleurs de la même façon d'après leur composition suivante

$$SnCl^4 . BaCl^2 . 5 H^2O$$
$$SnCl^4 . CaCl^2 . 2 H^2O$$
$$SnCl^4 . MgCl^2 . 5 H^2O$$

en mélange avec les mordants d'alumine, ils donnent une laque plus violacée en teinture alizarine. On emploie surtout, dans ce but, les chlorostannates de calcium ou de magnésium.

Tartrate d'étain ou de stannosum. — Le tartrate d'étain donne, en combinaison avec la laque d'alizarine, une adhérence considérable sur les fibres. Il peut être à volonté introduit tel quel, en solution aqueuse, dans le mordant d'alumine, ou bien on l'introduit en solution ammoniacale dans les huiles tournantes ou les sulforicinates servant aux huilages des cotons.

Sa formule est $C^4H^4O^6Sn = 266$.

On peut le préparer de plusieurs manières :

1° Par dissolution de l'oxyde stanneux hydraté dans une solution d'acide tartrique ;

2° Par double décomposition entre l'acétate d'étain et l'acide tartrique ;

3° En traitant le bitartrate de potassium ou d'ammonium par l'hydrate stanneux, on obtient des sels doubles qui cristallisent de la même façon ;

4° Par double décomposition entre le chlorure stanneux et le tartrate neutre de potasse, on obtient aussi un précipité blanc qui répond à la formule $C^4H^4O^6Sn$.

Dans la pratique, on opère comme il suit :

On précipite l'oxyde stanneux hydraté, d'une solution de sel d'étain bien pur, par le sel Solvay ou l'ammoniaque, d'après la réaction

$$(1) \qquad \underset{225}{SnCl^2 + 2\,aq} + \underset{106}{CO^3Na^2} = \underset{117}{2\,NaCl} + \underset{152}{SnO^2H^2} + \underset{44}{CO^2} + \underset{18}{H^2O}$$

On filtre et laisse égoutter, puis on dissout l'oxyde stanneux hydraté, dans une solution aqueuse d'acide tartrique, suivant la réaction

$$(2) \qquad \underset{152}{SnO^2H^2} + \underset{150}{C^4H^6O^6} = \underset{266}{C^4H^4O^6Sn} + \underset{18}{H^2O}$$

Il se forme un tartrate d'étain très peu soluble dans l'eau et le précipité d'hydrate stanneux se transforme peu à peu en un précipité cristallin très dur, s'attachant fortement aux parois des vases qui le contiennent, comme il s'attache de même sur les fibres qui en sont imprégnées ; c'est le tartrate d'étain.

Si on veut passer par l'acétate d'étain, on dissous au préalable l'hydrate stanneux, formé dans la réaction (1), dans l'acide acétique, suivant la réaction

$$\underset{152}{SnO^2H^2} + \underset{120}{2\,C^2H^4O^2} = \underset{236}{(C^2H^3O^2)^2Sn} + \underset{36}{2\,H^2O}$$

L'acide acétique du commerce pèse 7° Bé 2 densité = 1,0520 ; il contient 40 % de $C^2H^4O^2$ pur, donc il faut employer pour 225 grammes de sel d'étain, correspondant à 152 grammes d'hydrate stanneux, 300 grammes d'acide acétique commercial, correspondant à 120 grammes de $C^2H^4O^2$ pur.

L'acétate d'étain formé est en solution limpide, on opère la double décomposition avec une solution claire et aqueuse d'acide tartrique, suivant la réaction

$$\underset{236}{(C^2H^3O^2)^2Sn} + \underset{150}{C^4H^6O^6} = \underset{266}{C^4H^4O^6Sn} + \underset{120}{2\,C^2H^4O^2}$$

et d'après les proportions qui en résultent.

Le tartrate d'étain se précipite en cristaux très peu solubles et l'acide acétique est régénéré.

On emploie en général ce tartrate en dissolution ammoniacale dans l'huile, pour rouge turc, préparée spécialement pour avoir de belles nuances vives sur cotons mercerisés ou autres.

Chlorotartrate d'étain ammoniacal. — On le prépare comme nous l'avons déjà vu lors des mordants divers composés :

On dissout 1 kilogramme d'acide tartrique dans 2 litres d'eau bouillante d'une part, puis 1 kilogramme de sel d'étain dans 2 litres d'eau bouillante, d'autre part ; on ajoute à cette solution, en agitant fortement, 1 litre d'ammoniaque à 22° ; on obtient un précipité homogène d'hydrate stanneux. On mélange la solution tartrique en agitant jusqu'à dissolution complète de l'hydrate stanneux, il se forme alors des cristaux insolubles de tartrate d'étain mélangés au chlorhydrate d'ammoniaque en solution.

On mélange en général ce chlorotartrate aux huiles pour rouge turc ; à cet effet, on redissout les cristaux formés et déposés en ajoutant 1 litre d'ammoniaque à la solution ; celle-ci, trouble au début, s'éclaircit peu à peu jusqu'à devenir absolument limpide. On peut alors effectuer son mélange avec les huiles.

Les mordants alumino-stanniques, doués d'une grande adhérence pour les fibres, sont formés par mélange des mordants d'alumine purs décomposables avec les sels ou mordants d'étain que nous avons décrits ci-dessus. Ils servent avec succès à la teinture des rouges d'Andrinople solides, surtout en faisant choix des acétates d'alumine et des tartrates d'étain convenables. Les laques ainsi formées, supportent facilement, par leur adhérence plus grande, les savonnages nécessaires pour obtenir des rouges indégorgeables au frottement. *(A suivre).*

SUR L'EMPLOI DE L'ACÉTONE COMME SUCCÉDANÉ DES ALCALIS DANS LES DÉVELOPPATEURS

Réponse à **MM. Lumière** et **Seyewetz**

Par le Dr **A. Eichengrün**

A l'occasion du 31e Congrès des photographes allemands, dans une conférence que j'ai faite sur l'emploi du sulfite d'acétone, j'ai eu l'occasion d'émettre quelques remarques sur la théorie des développateurs à l'acétone, telle qu'elle a été formulée par MM. Lumière et Seyewetz. Dans une réponse à ces observations, reproduite dans un récent numéro de ce journal [1] les auteurs cités plus haut qualifient mes assertions qui tendent à démontrer que la théorie émise par eux est inexacte, comme étant de nature plutôt « commerciale » que « scientifique » et les considèrent comme des attaques complètement injustifiées.

Mon intention n'a pas du tout été telle car le fait d'émettre des doutes sur une théorie émise sous réserve par les auteurs eux-mêmes ne constitue nullement une attaque et des contradictions analogues, basées sur l'expérience et des travaux personnels, se produisent journellement dans la littérature scientifique. D'autre part, j'ai insisté spécialement dans cette conférence sur les excellents résultats que donne le remplacement des alcalis par l'acétone, préconisé par MM. Lumière et Seyewetz surtout dans le développement à l'Edinol, et ce sont précisément ces résultats qui m'ont conduit à l'étude du sulfite d'acétone qui, selon les auteurs, se forme dans leur développateur et c'est ainsi que j'ai trouvé que cette formation ne pouvait aucunement avoir lieu.

Je ne vois vraiment pas où se trouve le côté commercial de cette introduction purement historique de ma conférence, car il me semble que mes explications ultérieures sur l'emploi du sulfite d'acétone dans la pratique photographique n'ont aucune relation avec le révélateur à l'acétone-Lumière et la théorie de ce développement.

Pour répondre aux assertions des auteurs, qui trouvent que ma démonstration n'est pas assez scientifique, je dirais qu'une conférence sur l'emploi en photographie d'un nouveau produit n'est pas un endroit désigné pour exposer en détail les essais et les données particulières purement théoriques qui font la base scientifique de mes argumentations Néanmoins, lorsque j'ai exposé mes opinions sur la théorie de MM. Lumière et Seyewetz, relative au développement à l'acétone, je n'ai pas omis de citer le pourquoi et le comment des expériences qui avaient pour but la recherche du sulfite d'acétone et de l'hydroquinone sodée, qui suivant les indications de MM. Lumière et Seyewetz, devraient se former dans leur révélateur et comme ces essais n'ont donné qu'un résultat négatif, j'ai conclu que leur théorie était fausse.

(1) N. du 1er avril 1903.

Du reste, MM. Lumière et Seyewetz avouent eux-mêmes que par leurs essais ils n'apportent aucune preuve directe pour l'existence des composés en question et que la réaction formulée par eux entre le phénol, le sulfite et l'acétone n'est que partielle. Par conséquent ils ne peuvent nullement réfuter mes assertions sur la non existence de l'hydroquinone sodée et du sulfite d'acétone. Mais par contre ils cherchent à apporter des preuves indirectes à l'appui de leur théorie ; ainsi ils citent une série d'expériences qui tendent à démontrer que dans un mélange d'hydroquinone, sulfite de soude et acétone on ne peut pas extraire toute l'hydroquinone et que sur 2 grammes de cette dernière substance il en reste un tiers environ en dissolution et ensuite que, dans une solution contenant seulement de l'hydroquinone et de l'acétone (essais 1 et 2) on peut extraire une plus grande quantité d'hydroquinone que d'une solution qui contient en plus du sulfite (essais 4 et 5).

Mais toutes ces expériences ne prouvent rien, pour les raisons suivantes :

1° Dans une solution contenant seulement de l'hydroquinone et du sulfite ils n'ont pu également extraire que les deux tiers, quoique, suivant leur théorie, il ne puisse dans ce cas, se produire aucune réaction, à cause de l'absence de l'acétone ;

2° Il n'est guère étonnant que dans une solution contenant de l'acétone seule on puisse extraire plus d'hydroquinone que dans une solution contenant en plus du sulfite, car on sait que l'hydroquinone donne avec l'acétone une combinaison, probablement un produit d'addition, très bien cristallisée et très soluble dans l'éther.

3° Ces expériences ne sont pas concluantes, car les chiffres cités n'indiquent pas la totalité de l'hydroquinone qui peut être extraite à l'éther, mais seulement le poids d'hydroquinone extrait par une quantité donnée d'éther, la même dans toutes les expériences.

Dans un développateur composé comme il suit :

Eau	100 grammes
Hydroquinone	2 »
Sulfite de soude anhydre	2 »
Acétone	20 c. cubes

les auteurs n'ont pu extraire que 1,263 gr. d'hydroquinone.

En répétant cette expérience, mais en doublant ces quantités pour diminuer les chances d'erreur, j'ai obtenu, en épuisant successivement trois fois avec 100 centimètres cubes d'éther, après séchage de la solution éthérée sur du chlorure de calcium et distillation de l'éther, sur 4 grammes d'hydroquinone dissous, un résidu de 3,3 gr. En additionnant la solution épuisée à l'éther de 20 centimètres cubes d'acétone et en agitant de nouveau deux fois avec 100 centimètres cubes d'éther, j'ai obtenu un second résidu de 0,38 gr., par conséquent en tout 3,68 gr., ce qui revient à 1,84 gr. pour 2 grammes d'hydroquinone, tandis que MM. Lumière et Seyewetz ont obtenu 1,26 gr. Il ne manque donc sur toute l'hydroquinone employée que 8 % et cette perte peut être expliquée par la difficulté qu'on éprouve à extraire entièrement ces quantités minimes d'une quantité de dissolvant presque 500 fois plus grande avec la quantité d'éther employée, car après 15 extractions, on a enlevé 3,85 gr., tandis que d'une solution simplement aqueuse de 4 grammes d'hydroquinone et 100 grammes d'eau, on ne retire, après 10 extractions successives avec 100 centimètres cubes d'éther, pas plus de 3,8 gr. Par conséquent, même en absence de sulfite de soude et d'acétone, l'hydroquinone ne peut être extraite quantitativement.

D'ailleurs, plus loin, MM. Lumière et Seyewetz constatent, par leurs expériences, qu'un tiers tout au plus de l'hydroquinone peut exister à l'état de phénate, car les autres deux tiers peuvent être extraits, suivant leurs essais, par l'éther à l'état d'hydroquinone non combinée. Par conséquent, ils avouent eux-mêmes que leur théorie n'est vraie que pour un tiers, c'est-à-dire que la réaction n'a lieu dans le sens indiqué que comme réaction partielle et, de ce fait, ils reconnaissent eux-mêmes que mes objections contre leur théorie généralement acceptée, car on la retrouve maintenant dans tous les ouvrages, sont parfaitement justifiées, car cette équation doit tout au plus être considérée comme une réaction secondaire éventuelle.

On peut prouver expérimentalement par voie photographique que cette réaction n'a aucunement lieu de la façon suivante. Le révélateur ci-dessous indiqué par MM. Lumière et Seyewetz :

Eau	100 centimètres cubes
Hydroquinone	2 grammes
Sulfite de soude anhydre	10 »
Acétone	10 centimètres cubes

développe un cliché normalement posé au bout de 3 minutes avec une intensité normale. En agitant cette solution comme il a été indiqué plus haut à trois reprises avec de l'éther, on peut extraire 1,57 gr. d'hydroquinone libre. Si la théorie de MM. Lumière et Seyewetz était vraie, même en partie, les 0,43 gr. d'hydroquinone restants devraient exister à l'état de phénate. Or, la solution contenant les 0,43 gr. d'hydroquinone ne développa pas une plaque photographique après

3 minutes et même après addition de 10 centimètres cubes d'acétone elle ne donna qu'une trace d'image à peine reconnaissable. Une expérience de contrôle avec une solution contenant :

Eau	100 centimètres cubes
Hydroquinone	0,43 gramme
Sulfite de soude anhydre	10 »

et la quantité de soude caustique nécessaire pour transformer les 0,43 gr. d'hydroquinone en phénate, c'est-à-dire 0,0156 gr. donne, au contraire, en 3 minutes, une image bien visible qui peut facilement être amenée à l'intensité normale.

Ceci prouve pleinement que même l'hydroquinone restante dans le révélateur à l'acétone-Lumière et qu'on ne peut pas extraire à l'éther n'est nullement à l'état de phénate et, par conséquent, il ne peut pas non plus y exister du sulfite d'acétone. Donc, mes remarques sur l'inexactitude de la théorie de MM. Lumière et Seyewetz sont complètement justifiées.

2° Plus loin, MM. Lumière et Seyewetz réfutent mes indications, suivant lesquelles on peut préparer un développateur à l'acétone même en l'absence de sulfite de soude, c'est-à-dire avec de l'acétone et du sulfite d'acétone seuls. Ils soutiennent, basés sur leurs expériences personnelles, que mes indications sont fausses et font remarquer que si elles étaient exactes, c'est-à-dire si l'on pouvait réellement développer sans sulfite de soude, ceci constituerait une preuve suffisante pour l'inexactitude de leur théorie. En effet, on peut développer sans sulfite de soude, mais pour obtenir une intensité suffisante, comme je l'ai déjà indiqué du reste autrefois, il faut ou bien une exposition ou bien un développement dépassant la durée normale. Ainsi, parmi les révélateurs qui se trouvent dans le tableau ci-dessous, les formules 1 et 3 qui ne contiennent pas de sulfite de soude développent une plaque normalement posée en 14 heures environ, la formule analogue 5 donne des clichés intenses au bout de 24 heures, avec une exposition décuple, tandis que les mêmes formules, additionnées de sulfite d'acétone fraîchement préparé, développent une plaque ayant reçu la même pose en un temps beaucoup plus court, notamment la formule 2 en une heure, la formule 4 en 2 heures et la formule 6 en 18 heures en donnant de bons négatifs, à intensité normale.

	1	2	3	4	5	6
Eau.	100	100	100	100	100	100
Acétone	10	10	10	10	10	10
Sulfite d'acétone		5		5		5
Pyrogallol	1	1				
Hydroquinone					1	1
Pyrocatéchine			1	1		

Ces résultats, ainsi que d'autres expériences qui montrent qu'on peut développer même avec du bisulfite de soude et de l'acétone prouvent que la présence de sulfite de soude influence certainement la rapidité et le rendement du développateur, mais ce n'est aucunement ce corps qui provoque le développement. Cependant toutes ces expériences n'expliquent pas encore définitivement les réactions qui ont lieu dans le développement à l'acétone, car d'après des expériences qui m'ont été communiquées dernièrement par MM. Lumière, des solutions qui ne contiennent rien que de l'hydroquinone et du pyrogallol et de l'eau ou bien des solutions de sulfite de soude seul développent très nettement l'image photographique mais bien entendu au bout d'un temps assez long. On pourrait donc expliquer le développement à l'acétone par les actions réunies des systèmes : hydroquinone-eau, hydroquinone-acétone et hydroquinone-sulfite. Dans aucun cas les propriétés développatrices ne sont une conséquence de la formation du sulfite d'acétone et de l'hydroquinone sodée car, pour résumer encore une fois, la présence de ces composés dans le développateur n'a jamais été démontrée expérimentalement, mais au contraire on a pu démontrer expérimentalement la présence de 2/3 (Lumière) jusqu'à 9/10 (Eichengrün) d'hydroquinone libre et, de plus, on a démontré, par voie photographique, l'absence de petites quantités d'hydroquinone sodée. Je crois donc que les critiques de MM. Lumière et Seyewetz font erreur et que c'est à tort qu'ils cherchent à maintenir leur théorie.

SUR LE TIRAGE ARTIFICIEL DANS LES CHAMBRES DE PLOMB ET L'USAGE D'EAU PULVÉRISÉE AU LIEU DE VAPEUR

Par **M. Paul Kestner** (1)

Introduction

La partie chimique de la technologie des chambres à acide sulfurique a été étudiée par des auteurs plus compétents que moi et pour lesquels les réactions qui se passent dans ces appareils n'ont plus de secrets.

Les perfectionnements qui peuvent être encore apportés à ce procédé, déjà si étudié, des chambres de plomb sont surtout, à mon avis, plutôt du domaine de la mécanique ; d'ailleurs on peut dire, d'une façon générale, que dans toutes les industries chimiques, la mécanique finit par avoir le dernier mot. Dans tout procédé, en effet, le rendement dépend de la régularité de la marche et c'est alors qu'intervient la machine.

Les chambres de plomb n'échappent pas à cette règle générale et de, plus en plus, on tend à en faire des appareils mécaniques et automatiques.

Pour tous ceux qui suivent la lutte acharnée que les nouveaux procédés de fabrication de l'acide sulfurique livrent aux anciens, il est bien évident que ceux-ci ne peuvent résister avec quelque chance de succès, en dehors des avantages particuliers qu'ils présentent dans certains cas, qu'autant qu'ils se tiendront parfaitement au courant des progrès de la science dans cette voie et qu'ils n'hésiteront pas à s'outiller, en vue de s'adapter ceux qui doivent les conduire sûrement à l'abaissement du prix de revient du produit fabriqué.

Or, les conditions du marché des matières premières sont à peu près les mêmes pour toutes les usines et l'avantage des unes sur les autres ne dépend guère que des différences de rendement.

Nombreuses sont les tentatives de toutes sortes, qui ont été faites, au cours de ces vingt dernières années, pour améliorer ce rendement, soit dans un ordre d'idées soit dans un autre : modifications des formes des chambres, du nombre de chambres d'un système donné, rapports variables entre les dimensions de ces chambres, adoption de tours supplémentaires, canaux refroidisseurs, arrosage plus important des tours de Glover et Gay-Lussac, perfectionnements tendant à substituer, chaque fois que possible, la régularité et l'automaticité d'appareils mécaniques au travail des ouvriers : fours mécaniques, monte-jus automatiques, tirage mécanique, etc.

De toutes ces modifications, aucune n'a donné de résultats plus concluants que celles destinées à affranchir les chambres de plomb des irrégularités du tirage naturel qui, au moyen des tours ou d'une cheminée, déterminait en général l'avancement des gaz à travers les appareils.

Du tirage artificiel

Je me propose, aujourd'hui, de m'occuper spécialement de cette question.

Tous ceux qui ont conduit des chambres de plomb savent les difficultés que créent les variations du tirage naturel obtenu, ainsi que je viens de le dire, soit au moyen de la cheminée générale de l'usine, soit par une cheminée spéciale, soit simplement par les tours. Dans le premier cas ces variations dépendent non seulement des différences dans les conditions atmosphériques, mais encore de l'activité plus ou moins grande des foyers desservis par la cheminée.

Ces variations dans le tirage obligent à modifier constamment le réglage des fours, la distribution de la vapeur et de l'acide nitrique, l'ouverture des registres qui livrent passage aux gaz en queue, etc., etc., et, sous peine de voir le rendement baisser il est nécessaire d'exercer une surveillance constante et minutieuse, qui n'est pas toujours en rapport avec le personnel qu'on a sous la main. L'idée de régulariser le tirage par des appareils spéciaux n'est pas nouvelle, mais les premiers essais n'ont pas toujours été couronnés de succès, dans l'ignorance relative où l'on était de la position exacte à donner à ces appareils et dans l'impossibilité où l'on se trouvait de les construire en matériaux appropriés. Aussi, dans quelques fabriques anciennes, montre-t-on parfois, avec un certain scepticisme, lorsqu'il est question de tirage artificiel, les derniers vestiges d'installations, sur lesquelles on avait beaucoup compté, mais qui n'aboutirent qu'à des déceptions.

Les Américains nous ont devancés sous ce rapport et je crois qu'il n'existe plus aujourd'hui qu'une seule fabrique d'acide sulfurique, aux Etats-Unis, dont les chambres marchent sans ventilateur ; c'est du moins ce que m'a affirmé M. Stinville de Paris, qui vient de visiter presque toutes les usines de ce pays.

(1) Extrait par l'auteur du *Journal of Society of Chemical Industry*, 31 mars 1903, n° 6, vol. XXII.

Il semblerait, cependant, que les premiers essais de tirage artificiel par ventilateur, ont été faits dans le vieux monde.

Cette question de l'historique des premières applications du tirage artificiel dans les chambres de plomb a été récemment l'occasion de quelques articles, dans lesquels une discussion s'est engagée, sur le point de savoir à qui revenait le mérite d'avoir introduit l'usage du ventilateur dans les chambres de plomb.

Il y a là une preuve de l'intérêt que rencontre maintenant cette question, à laquelle personne jusqu'ici ne semblait s'intéresser.

Lorsque j'ai commencé, il y a 6 ans, l'étude d'un ventilateur pour chambres de plomb, l'avis à peu près unanime de mes amis de l'industrie chimique était que je ne savais pas à quoi employer mon temps.

Cependant, l'idée de remplacer par un tirage constant le tirage naturel des chambres de plomb a dû hanter dès le début plus d'un fabricant, qui se désespérait de voir ses chambres de plomb se dérégler à tout moment. La difficulté était de trouver un appareil.

A ce point de vue Hagen de Halsbruck, s'il est le premier en date, d'après Muhlhauser (1), ne paraît pas s'être engagé dans la bonne voie, s'il s'est servi de ventilateurs Root pour ses essais. De tous les appareils mécaniques de déplacement des gaz, c'est bien celui qui paraît le moins propre à cet usage.

Le mérite en cette manière doit aller à celui qui, le premier, a su trouver un appareil pratique et en a fait des applications réussies.

A ce point de vue, je crois que c'est aux Américains que revient l'honneur ; c'est-à-dire à E. L. Hegeler, à La Salle, qui a fait la première application du ventilateur centrifuge (du moins à ma connaissance) et à F. O. Falding qui a vulgarisé cette application aux Etats-Unis.

Le but du ventilateur est d'abord avant tout de régulariser le tirage, c'est à-dire de rendre constant, ce qui auparavant dépendait d'une foule de causes telles que pression et température atmosphériques, action du vent, du soleil etc., sans compter les variations du travail demandé à la cheminée, lorsque celle-ci desservait différents foyers dans l'usine.

On a fréquemment à combattre l'idée fausse que le ventilateur sert à aspirer plus d'air à travers les chambres : cela est inexact; le ventilateur, je le répète, est destiné avant tout à régulariser le déplacement des gaz. Il permet, il est vrai, d'augmenter la vitesse avec laquelle les gaz circulent à travers les conduits et, par suite, d'en faire passer davantage dans un temps donné, mais il est surtout instrument régulateur, grâce auquel on peut doser la quantité d'oxygène admise dans l'appareil, mieux que n'est capable de le faire n'importe quel tirage naturel.

Emplacement du ventilateur

En quel point du parcours des gaz, doit-on placer le ventilateur? Lorsque je me proposais, il y a quelques années, d'étudier un ventilateur pour le tirage des chambres de plomb, la première question que je me suis posée a été de savoir où il convenait de placer cet appareil.

En Amérique, où l'emploi du tirage artificiel est général aujourd'hui, presque partout le ventilateur est en tête et, dans cette contrée, cela semble être un axiome que la meilleure place soit celle-là, et qu'il doive refouler, de façon à mettre les chambres en pression, et non pas aspirer pour les mettre en dépression.

J'ai trouvé cette idée enracinée, non seulement aux Etats-Unis, c'est-à-dire dans le pays où l'emploi du ventilateur soufflant en tête est actuellement généralisé, mais également en Europe où cette application n'est qu'à ses débuts.

A ma connaissance, je ne sache pas d'ailleurs que cette affirmation ait été sanctionnée par l'opinion de Lunge.

Le dernier article que je connaisse sur ce sujet est celui du Dr G. Petschow de Danzig dans la *Zeitschrift für angewandte Chemie* (2); c'est un des nombreux articles parus en Allemagne en ces derniers temps, pour éclaircir le point de savoir qui a fait la première application du ventilateur pour des chambres de plomb. Le Dr G. Petschow y décrit des essais infructueux, entrepris avec un ventilateur en grès, il exprime l'avis que les gaz doivent être refoulés à travers les chambres et non aspirés en queue.

Le Dr Plath (3), qui préconise l'emploi des ventilateurs en grès, trouve aussi que la place la plus convenable serait en tête du système; ce n'est que pour des questions de résistance du grès aux hautes températures, qu'il conseille finalement de le placer en queue.

Niedenfuhr (4) admet également que l'emplacement le plus favorable devrait être entre le

---

(1) *Zeits. ang. Chemie*, 27, 1902.
(2) *Zeits. ang. Chemie*, n° 1, 1903.
(3) *Chem Zeit*, n° 89, 1902.
(4) *Zeits. ang. Chemie*, n° 11, 1902.

Glover et la première chambre; mais, étant donné les difficultés de construction du ventilateur qu'il faudrait alors, il se range à l'idée de le disposer en queue (1).

Il est certain que, si l'on considère seulement la question du ventilateur lui-même, tout milite pour son installation en queue.

Les gaz aspirés sont froids et à peu près secs, tandis que les gaz sortant de la tour du Glover ont une température élevée et un volume beaucoup plus considérable.

En tête, il faut donc un ventilateur plus grand, ou tournant plus vite, et déplaçant des gaz très chauds; cela implique une force absorbée plus considérable, et plus d'usure.

En queue, se trouvent généralement tous les appareils de contrôle : il y a par suite, un très grand avantage à ce que le ventilateur y soit aussi, sous la surveillance de l'ouvrier qui conduit les chambres.

Quoique la théorie américaine, en vertu de laquelle la pression serait nécessaire dans les chambres, ait reçu la sanction d'un très grand nombre d'installations, j'ai tenu à étudier de plus près ce qu'elle peut avoir de fondé, avant de me décider à suivre mes prédécesseurs dans cette voie qui semblait anormale.

Pression dans les chambres

Et d'abord, que faut-il entendre par pression ou dépression, dans l'espèce ? Il ne s'agit évidemment pas de mettre les chambres sous une pression quelque peu importante, en opposant une résistance à la sortie. Il est clair, qu'au point de vue du rendement volumétrique, on obtiendrait un résultat meilleur, en opérant les réactions sous une diminution de volume, mais il faudrait modifier complètement le mode de construction des chambres.

Le mot pression n'a pas cette valeur dans le cas qui nous occupe; il s'agit en l'espèce seulement de quelques millimètres d'eau de différence dans la pression des gaz suivant que l'instrument régulateur du tirage est placé en tête ou en queue, car il ne faut pas l'oublier, le rôle du ventilateur est surtout celui d'un régulateur.

En montant donc un ventilateur pour régulariser le tirage, on ne change rien au régime des pressions et dépressions des chambres, pas plus que le volant de la machine à vapeur n'augmente sa force ou sa vitesse : il rend simplement régulier ce qui était irrégulier auparavant. Admettons un système marchant par exemple, avec une pression de 0 millimètre dans la chambre du milieu avec variation de 2 millimètres en plus ou en moins, suivant l'état de l'atmosphère ou l'allure des fours. Nous plaçons un ventilateur en tête de ce système, entre le Glover et la première chambre, en réglant son débit pour qu'il soit le même que précédemment : les chambres continueront à avoir la pression 0, mais cette pression sera la même pendant les 24 heures, au lieu de présenter les variations de 2 millimètres en plus ou en moins, qui existaient auparavant.

Nous remplacerons ensuite le ventilateur par un autre ventilateur, disposé en queue, calculé exactement pour déplacer le volume gazeux existant à la sortie du Gay Lussac. Le résultat sera absolument le même qu'auparavant, et il n'y a aucune raison pour qu'il n'en soit pas ainsi.

Dans un cas comme dans l'autre, le volume gazeux traversant l'appareil est le même et il n'y a aucune raison pour qu'il y ait une différence de pression entre les deux marches.

Je me hâte d'ajouter qu'en pratique, il n'en est pas absolument ainsi.

Il est rare qu'on ajoute un ventilateur à des chambres sans augmenter en même temps leur production car, dans la majorité des cas, il faut bien le dire, la production est limitée par le tirage. Or, le ventilaleur donne, non seulement le moyen de régulariser le tirage, mais il procure en même temps le moyen de l'amplifier et il est rare que l'on n'en profite pas pour augmenter le volume gazeux admis dans le système.

Si nous reprenons maintenant le même système à pression 0 et si nous munissons l'appareil d'un ventilateur capable de doubler le volume gazeux (nous admettons bien entendu, que les fours à pyrites sont à même de suivre) nous n'aurons plus la presssion 0 dans la chambre.

Si c'est en tête que nous avons placé le ventilateur nous constaterons une pression de 2 millimètres d'eau par exemple ; si nous le plaçons dans les mêmes conditions en queue, nous constaterons une dépression de 2 millimètres. Cela tient à la résistance qu'apporte dans le premier cas le Gay-Lussac et le Glover dans le second cas.

Nous avons donc entre les deux cas une différence de 4 millimètres.

Eh bien messieurs, je vous le demande, quelle importance peut avoir pour la production volumétrique des chambres une différence de pression de 4 millimètres soit 1/2500 de la pression atmosphérique ? Quel effet peut avoir une augmentation ou une diminution de volume de 1/2500 au point vue de la production des chambres ?

Mais la pression atmosphérique varie quelquefois de 1/50 en une journée !

Il faut poser ces chiffres pour se rendre compte de la valeur des mots pression et dépression dans un pareil cas.

---

(1) Voir aussi le travail de Robert Norrenberg, sur le mouvement des gaz dans les chambres de plomb. *Chem. Ind.*, 1899. Nos 3 et 4.

J'ajouterai, pour appuyer d'autre façon encore la démonstration que j'ai voulu faire, que si les chauffeurs ou ouvriers des fours mettent 99 kilogrammes ou 101 kilogrammes de pyrite par charge au lieu de 100 kilogrammes (et vous admettez facilement cet écart) cela fait un écart de 1 $^0/_0$ dans le volume envoyé aux chambres, soit un écart 25 fois plus grand que celui que l'on peut admettre par le fait de la différence de pression provenant du tirage.

Je vous demande pardon si j'ai insisté dans cette démonstration un peu élémentaire, et qui devait sembler superflue, mais c'est un fait bien souvent répété que les choses les plus simples sont celles auxquelles on songe souvent le moins.

Pour expliquer que cette idée de la pression nécessaire semble régner en idée maîtresse dans l'industrie de l'acide sulfurique, il faut en premier lieu reconnaître qu'elle est, en effet, théorique, car la pression favorise les réactions entre gaz, cela est indiscutable ; mais, dans le cas présent, il ne peut s'agir de pression appréciable. En second lieu, il faut se rappeler que les premiers essais de tirage artificiel furent faits en employant un injecteur à vapeur « Kœrting » refoulant entre le Glover et la première chambre, où sa place était indiquée et la seule possible, puisque l'injecteur devait en même temps fournir la vapeur.

Lorsqu'on a remplacé le soufflage à la vapeur par le ventilateur centrifuge, on l'a mis à la même place, sans chercher si cet emplacement, peu favorable au nouvel appareil de tirage, était vraiment indispensable.

Nos amis d'Amérique ont certainement fait un tour de force, en résolvant le problème de faire un ventilateur résistant dans ces conditions, d'autant plus qu'ils ont tenu à lui donner de petites dimensions, ce qui implique qu'ils le font tourner très vite, conditions très défavorables pour une turbine en métal.

Admirons-les pour leur ingéniosité, mais ne les imitons pas dans cette voie, et plaçons les ventilateurs en queue où ils sont vraiment à leur place.

La première installation que j'ai faite de ventilateur aspirant pour chambre de plomb remonte à 1897.

Le type définitif date de 1899 ; tous les ventilateurs installés depuis l'origine, à une ou deux exceptions près, sont encore en fonctionnement. Ils sont aujourd'hui au nombre de plus de 50, dont presque la moitié furent montés l'année dernière sur le continent.

Je cite ces chiffres pour montrer combien vite l'idée a fait son chemin.

J'ai hâte de dire ici que c'est surtout à l'initiative de M. F. Benker qu'est dû ce résultat. Depuis cinq ans, M. Benker n'a pas monté ou transformé un seul appareil à acide sulfurique, sans y adapter un de ces ventilateurs.

M. H. Niedenfuhr, de Berlin, en monte également soit des miens, soit des ventilateurs en grès, je crois, dans toutes les installations qu'il fait, et le courant est si bien établi qu'il me paraît possible d'affirmer que, dans peu d'années, on pourra compter, comme actuellement aux États-Unis, les fabriques d'acide sulfurique du vieux monde, qui marchent encore à tirage naturel, et l'on peut même entrevoir que les avantages du tirage aspirant deviendront assez connus, de l'autre côté de l'Océan, pour qu'il y remplace peu à peu le tirage soufflant qui y est adopté aujourd'hui.

On peut d'ailleurs présenter toutes les installations faites avec mes ventilateurs aspirants, comme des preuves de l'avantage du tirage aspiré sur le tirage soufflé, tant en ce qui concerne la production volumétrique des chambres que l'économie de nitrate.

J'ajouterai qu'on peut aussi les citer, pour la comparaison de l'entretien entre les ventilateurs soufflant en tête et ceux aspirant en queue.

Le ventilateur que j'ai établi a une turbine en plomb antimonié, très massive, et à faible vitesse, tournant dans une enveloppe en plomb antimonié laminé ou en pierre de Volvic.

La vitesse à la périphérie n'est que de 16 mètres par seconde, ce qui est plus que suffisant, car, ainsi que je l'ai expliqué, il ne s'agit pas de créer une pression ou une dépression, mais de déplacer des gaz avec régularité.

M. Benker qui, généralement, travaille avec deux Gay-Lussac, a adopté de mettre le ventilateur entre ces deux tours, car, à cet endroit, les gaz sont déjà presque secs ; de plus, il peut se poser à terre, en un emplacement commode.

Lorsqu'il n'y a qu'un Gay-Lussac, le ventilateur est placé complètement en queue.

Lorsque les conditions locales s'y prêtent, par exemple lorsque les gaz doivent être refoulés dans une cheminée, cet emplacement en queue me paraît le plus convenable, même lorsqu'il y a deux Gay-Lussac : les gaz sont en effet plus secs et plus froids et il ne se fait plus de réactions dans le ventilateur.

Quand il n'y a qu'un Gay-Lussac on aura toujours avantage à placer une petite tour, par exemple une petite tour à plateaux de Lunge-Rohrmann sur le refoulement du ventilateur, pour la récupération ; cette tour, arrosée d'un peu d'eau, condense tous les gaz acides, ou, plus exactement, les brouillards acides qui existent toujours à la sortie d'un seul Gay-Lussac.

Commande du ventilateur

L'installation est généralement commandée par un moteur à la vapeur ou électrique, car il est rare qu'une transmission se trouve à proximité. Parfois on peut le commander par le compresseur d'air, surtout si ce dernier est pourvu d'un régulateur assurant une vitesse constante.

Je préfère d'ailleurs la commande par moteur à vapeur à toute autre, car c'est celle qui permet le plus facilement de régler la vitesse du ventilateur. Cette vitesse doit pouvoir varier dans une certaine mesure, suivant la température de l'air ambiant. C'est ainsi que, pour une bonne marche, on établit une différence de réglage entre le jour où l'air est plus chaud et la nuit où il est plus froid et partant plus lourd ; ce qu'il faut, en effet, dans les chambres de plomb, c'est un poids et non un volume d'air déterminé.

Lorsque le ventilateur est commandé par une transmission ou par un moteur à vitesse invariable, le réglage se fait par un registre placé sur l'aspiration. D'après de nombreux exemples l'installation d'un ventilateur, sur un système quelconque, permet d'accroître à volonté la production de 15 à 25 %, sans agrandir les fours, par le seul fait de l'augmentation du tirage. Pour produire davantage il faut, bien entendu, ajouter des fours supplémentaires.

Pulvérisation

Nous avons vu que le ventilateur peut servir non seulement pour régulariser le tirage, mais qu'il peut également l'amplifier ; il donne ainsi le moyen d'augmenter le volume gazeux véhiculé et d'accroître, par conséquent, la production dans les chambres pour réaliser une marche intensive.

On se heurte cependant alors à de très graves inconvénients.

Les réactions étant plus intenses en un même volume alors que la perte de chaleur, qui ne se fait guère que par le rayonnement des parois, reste à peu près la même, il en résulte une élévation de la température qui produit deux inconvénients importants : une dépense exagérée de nitrate et une usure rapide du plomb.

On a essayé divers moyens pour y remédier, en refroidissant les chambres, soit par un arrosage d'eau, soit par des canaux de circulation d'air ou d'eau ; aucun n'a donné de résultats aussi concluants que la substitution de l'eau pulvérisée à la vapeur admise dans les chambres.

Pour une molécule d'acide sulfureux (64 grammes) transformée en $SO^4H^2 + 3H^2O$, qui correspond à peu près à l'acide des chambres, il y a dégagement de 65.500 calories (Lunge). Les 64 grammes de SO^2 ont nécessité 72 grammes d'eau.

Supposons que l'acide soit condensé à 60° C, chaque gramme de vapeur, supposé introduit dans les chambres à 120° C, dégage :

$$606,5 + (0,305 \times 120) - 60 = 583 \text{ calories.}$$

La chaleur totale dégagée est alors :

1° Chaleur de formation de l'acide	65 500 calories
2° Chaleur dégagée par la condensation de la vapeur 553 × 72 . . . . =	41 976 »
Total.	107 476 calories

Si toute l'eau nécessaire pour la réaction est fournie à l'état liquide à 15° C, la chaleur dégagée sera :

1° Chaleur de formation de l'acide	65 500 calories
2° Chaleur absorbée par l'élévation de la température de l'eau de 15° à 60° = 72 × 45 . . . . =	3 240 »
Différence	62 260 calories

La différence entre les deux cas est ainsi de 45 216 calories.

On voit donc qu'il y a une grande marge pour augmenter la production, sans élever la température pour un espace de volume déterminé.

En réalité, je m'empresse de le dire, la production d'un appareil ne consiste pas uniquement en acide 51-52° ($SO^4H^2 + 3H^2O$), comme l'implique le calcul ci-dessus ; des chambres de plomb bien construites et bien conduites peuvent même donner toute leur production en acide 60° Bé et, dans ces conditions, le refroidissement dû à l'emploi d'eau pulvérisée n'a pas l'importance que je viens d'indiquer.

Cette remarque fait ressortir que, plus l'acide produit est faible, plus est grande l'influence de l'emploi de l'eau pulvérisée ; je donne plus loin un calcul qui met ce fait en évidence.

Une autre cause, qui rend difficile l'obtention de chiffres précis, c'est que les résultats varient entre la marche d'été et la marche d'hiver, l'influence du rayonnement et de la température de l'air entrant aux fours étant très variable d'une saison à l'autre et venant modifier, en plus ou en moins, le résultant obtenu plus haut.

De plus, il est impossible, sauf très rares exceptions, de remplacer totalement la vapeur par l'eau pulvérisée car, dans les dernières chambres par exemple, il est indispensable d'ajouter un peu de vapeur, pour y maintenir la température nécessaire aux réactions.

On pourrait cependant envisager la question à un point de vue différent : si l'on admet qu'on introduise, dans les chambres, une quantité constante d'eau pulvérisée, la température pourrait être maintenue toujours la même, à condition de faire varier l'intensité des réactions en admettant plus ou moins de gaz : mais comme cela ne me paraît pas réalisable pratiquement, ce moyen ne nous permet pas non plus d'établir des règles absolument déterminées.

Je viens de dire que l'eau pulvérisée ne peut pas remplacer entièrement la vapeur, même dans la marche intensive de 5,4 kil. acide monohydraté par mètre cube qu'on a pu réaliser ; il faut de la vapeur, non seulement en queue, mais aussi en certains cas, pour empêcher, dans les autres chambres, la température de descendre au-dessous d'un certain minimum (M. F. Benker estime que ce minimum peut être fixé à 45° C. environ pour la première chambre).

Dans la marche non intensive, on ne pourra donc employer que très peu d'eau, si l'on ne veut pas atteindre rapidement cette limite.

Il y a d'ailleurs, naturellement, intérêt à adopter la marche intensive dans laquelle la proportion d'eau que l'on peut ajouter à l'état pulvérisé, dépend de l'évaporation produite par le Glover ou, plus exactement, du degré moyen de l'ensemble de la production.

Si, au lieu de $SO^4H^2 + 3H^2O$, nous considérons $SO^4H^2 + 2H^2O$ comme représentant le degré moyen de l'acide tiré de l'ensemble Glover et chambres, le calcul précédent se modifie comme il suit :

Chaleur dégagée pour produire $SO^4H^2 + 2H^2O = 64\,000$ calories. Cet acide met en œuvre $3H^2O = 54$ grammes d'eau.

Nous avons vu précédemment que chaque gramme de vapeur dégagée dégage 583 calories.

La chaleur totale dégagée est donc :

1° Chaleur de formation de l'acide	64 000 calories
2° Chaleur dégagée par la condensation de la vapeur : 583 × 54. . . . . =	31 480 »
Total.	95 480 calories

Si toute l'eau est fournie à l'état liquide à 15° C., il vient :

1° Chaleur de formation de l'acide	64 002 calories
2° Chaleur absorbée par l'échauffement de l'eau de 15° à 60° C = 54 × 45	2 430 »
Différence	61 570 calories

La différence entre les 2 cas est alors 33 910 calories.

Les calculs ci-dessus ont, depuis longtemps, conduit les spécialistes à chercher les moyens pratiques de substituer, dans une certaine proportion, l'eau pulvérisée à la vapeur.

La question n'est toutefois pas aussi simple qu'elle peut le paraître à première vue. Il s'agissait non seulement de réaliser des appareils de pulvérisation, fonctionnant avec régularité et donnant une poussière suffisamment fine, mais il y avait d'autres questions plus complexes à résoudre, notamment celle de savoir si les chambres de plomb, dans leur forme existante, pouvaient se prêter à cette marche, et ensuite où devaient être placés les pulvérisateurs.

La réponse à ces questions a été fournie d'une façon complète par M. F. Benker et, avant de continuer, je désire préciser que les idées théoriques, que je puis être amené à exposer dans cette étude, sont les siennes.

M. Benker s'est laissé guider dans ses études par la théorie d'Abraham que je me permets de rappeler en deux mots :

D'après cette théorie qui est, je crois, admise par tout le monde aujourd'hui car elle est logique, les gaz en se déplaçant dans la chambre, de l'entrée vers la sortie, décrivent, dans chaque plan perpendiculaire à l'axe de la chambre, la circulation figurée par des flèches dans le croquis ci-contre, c'est-à-dire que le long des parois où se fait le refroidissement du gaz, s'établit un courant descendant très actif, alors qu'au centre de la chambre, sur le plan vertical axial se fait la circulation ascendante complétant le cycle.

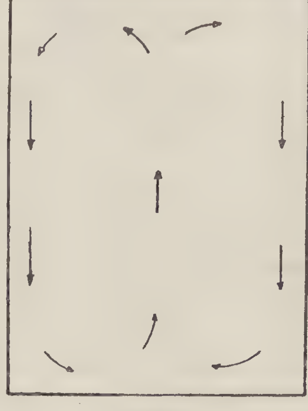


Fig. 1

C'est la même circulation qui s'établit dans n'importe quel réservoir de liquide chaud, dont les parois sont en contact direct avec l'atmosphère froide ; elle est facile à démontrer, et tous ceux qui, dans leur industrie, ont à faire de la décantation de liquides, desquels doit être séparé un précipité léger, savent que cette circulation s'oppose précisément au dépôt.

C'est de ce courant d'Abraham que se sert M. Benker. Il place des pulvérisateurs dans l'axe longitudinal du ciel de la chambre, tout près du plafond.

Le brouillard d'eau, quelque fin qu'il soit produit, ne s'évapore pas instantanément ; les gouttelettes ont une tendance à tomber mais le courant gazeux ascensionnel les maintient en suspension, de sorte, qu'avant qu'elles aient pu atteindre le fond de la chambre, elles sont entièrement évaporées.

La vapeur suit alors le cycle de brassage indiqué par les flèches et présente exactement l'équivalent de la vapeur qui aurait été prise sur des chaudières, sauf qu'elle a absorbé 617 calories par gramme, et cela a aussi son importance, qu'elle n'a rien coûté, ou presque rien.

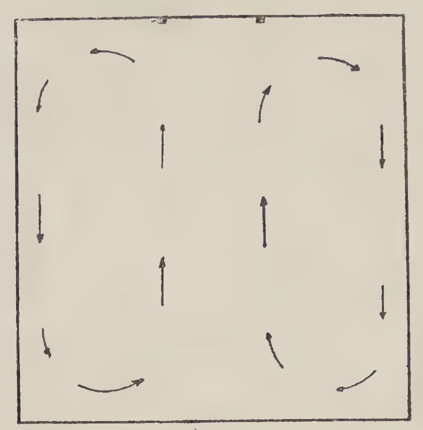


Fig. 2

On peut admettre que le cycle d'Abraham fonctionne bien selon le croquis précédent, lorsque la chambre est étroite ; dans une chambre très large, il est probable que les deux cycles ne se touchent pas et qu'au milieu règne, tout le long de l'axe de la chambre, un espace relativement immobile.

Cette hypothèse étant faite, on voit immédiatement que, si l'on plaçait les pulvérisateurs sur l'axe, dans cette chambre large, on se trouverait précisément dans les conditions que M. Benker a voulu éviter.

L'expérience confirme cette observation ; dans une chambre large, les pulvérisateurs placés sur l'axe longitudinal du ciel de la chambre ne produisent pas de loin le même résultat.

M. Benker a été amené par la pratique à fixer à 6 mètres la largeur la meilleure pour les chambres et les construit donc de préférence étroites et hautes.

Dans les chambres plus larges déjà existantes, M. Benker place les pulvérisateurs en quinconces à 3 mètres environ de la paroi, de façon à ce qu'ils soient dans le courant ascendant.

Je crois que cette théorie d'ailleurs très élégante est exacte ; ce qui est certain, en tout cas, c'est qu'en échafaudant son procédé sur cette base, M. Benker a réussi là où d'autres avaient échoué avant lui et il peut présenter aujourd'hui un grand nombre d'*installations en bon fonctionnement* ; il a échoué lui-même lorsqu'il a voulu déroger aux principes qui viennent d'être exposés.

Essayons de chiffrer l'économie théorique de charbon résultant de l'emploi d'eau pulvérisée.

Nous avons vu que pour une molécule $SO^4H^2 + 3H^2O$ (152 grammes acide 51–52° Bé) correspondant à 98 gr. SO^4H^2, il faut 72 grammes d'eau ou vapeur.

Pour 1 000 kilogrammes SO^4H^2 (ou 1 550 kilogrammes acides 51, 52 Bé) il faudra environ 730 kilogrammes eau. Si ces 730 kilogrammes sont fournis sous forme liquide, on économise le charbon qu'il aurait fallu pour les transformer en vapeur, soit un minimum de 100 kil. charbon.

En réalité, ainsi que je l'ai dit plus haut, le degré moyen de l'acide produit n'est pas $SO^4H^2 + 3H^2O$ et l'on ne peut remplacer toute la vapeur par de l'eau pulvérisée ; aussi les chiffres ci-dessus ne sont pas observés en pratique. Je donne d'ailleurs plus loin des résultats industriels obtenus dans quelques usines.

La force absorbée pour comprimer l'eau peut à peine être comptée ; elle ne nécessite que 0,620 kil. charbon, théoriquement, pour 1 000 kilogrammes H^2SO^4, en admettant $SO^4H^2 + 3H^2O$ comme degré moyen de l'acide produit.

Fig. 2 *a*

En marchant dans ces conditions, M. Benker fait produire avec l'emploi d'un ventilateur, bien entendu, 5 kilogrammes d'acide monohydraté par mètre cube de chambre avec une consommation de 1 % environ acide nitrique 36° Bé ; dans quelques cas plus favorables, on est même descendu à 0,80 %.

Voici d'ailleurs quelques-uns des résultats qu'a obtenus M. Benker dans des usines où il a installé son procédé.

Dans une usine auprès de Rome. — Le volume des chambres est 2 043 mètres cubes ; lorsqu'on produit par jour 10 tonnes acide 53°, qui correspondent, en admettant le rendement théorique de 3,06 kil. H^2SO^4 pour 1 kilogramme de soufre, à 5 kilogrammes d'acide par mètre cube de chambre, la consommation d'acide nitrique 36° Bé est alors de 0,60 °/₀ acide monohydraté.

Mais la production est très aisément portée à 15 tonnes acide 53°, ce qui correspond à 7,5 kil. acide par mètre cube de chambre. La consommation d'acide nitrique 36° Bé est alors 1,12 °/₀ kil. acide monohydraté.

Si l'on tient compte de la marche intensive que cela représente, de la température plutôt élevée de l'atmosphère dans le pays, et enfin de ce que les pyrites employées sont très pauvres et cuivreuses (29,3 °/₀ S et 3 °/₀ Cu), ces résultats sont très intéressants.

Il est vrai que l'appareil en question a été construit, dès l'abord, pour marcher avec ventilation et pulvérisation et que l'on a donné aux chambres la section transversale que M. Benker considère comme la plus propice aux réactions.

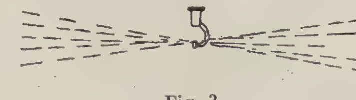


Fig. 3

Lorsqu'on se trouve en présence d'appareils dont les dimensions transversales n'ont pas été prévues suivant les principes admis par ce spécialiste, et auxquels leurs propriétaires veulent adjoindre la ventilation et la pulvérisation afin d'en améliorer la marche, on n'obtient pas toujours les résultats ci-dessus, mais on observe toujours des rendements bien meilleurs qu'avant l'adjonction des perfectionnements dont nous nous occupons.

C'est ainsi que, dans une importante usine située sur les bords du Main, et qui comprend plusieurs systèmes de 3 700 mètres cubes chacun, la production était de 3,500 kil. acide 53° par mètre cube et par jour ; on escomptait augmenter ce chiffre de 33 °/₀ par l'adjonction de la ventilation et de la pulvérisation ; or, au commencement de l'année dernière, on constatait une augmentation de production de 76 °/₀. On nous dit de plus que, depuis l'établissement de ces chiffres, la production a encore augmenté.

Dans la même usine, l'économie journalière de charbon est d'environ 5 tonnes, pour une production d'à peu près 140 tonnes acide 53°.

Sans même tenir compte de l'économie en argent résultant de l'augmentation de production (et qui est très sensible, si l'on tient compte de ce que l'amortissement des chambres constitue un élément important du prix de revient de l'acide), on voit que l'économie de charbon est considérable et peut aisément, en une année, couvrir le prix de l'installation du nouveau procédé.

Fig. 4

M. Benker m'a fait d'ailleurs remarquer que, dans ce cas, l'économie de charbon aurait sans doute été encore plus grande, si l'usine en question n'avait pas adopté un système de distribution du nitrate, qui exige la présence de vapeur d'eau en tête des chambres.

Dans une autre usine du centre de la France, où la construction des appareils était loin d'être parfaite, la production était de 3 kilogrammes environ acide 53° par mètre cube. Après l'adjonction de ventilateur et pulvérisateurs, elle est devenue environ 6 kilogrammes, soit une augmentation de production de 100 °/₀ à peu près.

La consommation d'acide nitrique était auparavant de 1,35 acide 36° °/₀, kilogramme acide 53° ; elle est descendue après les perfectionnements à 0,57.

Ces chiffres sont suffisamment éloquents.

Le pulvérisateur employé par M. Benker est en platine iridié ; il se fait en deux dimensions, l'un à plus grand débit est employé dans les chambres étroites, lorsqu'il n'est mis qu'une rangée suivant l'axe ; l'autre à débit plus faible, est employé dans les chambres larges, lorsque les pulvérisateurs sont disposés en quinconces ; le débit peut ainsi varier de 15 à 45 litres par heure.

Ces pulvérisateurs donnent un jet horizontal. Avec les pulvérisateurs du type centrifuge « Koerting » qui donnent un jet conique, les résultats ont toujours été incomplets ; le cône étant dirigé vers le bas, les gouttelettes sont précipitées avec trop de force vers la cuvette de la chambre.

Sur la conduite générale il y a un filtre à éponges ; un filtre est placé de plus avant chaque pulvérisateur, pour éviter toute possibilité d'obstruction. Les pulvérisateurs sont montés sur des tuyaux flexibles pour qu'on puisse facilement les retirer et vérifier leur fonctionnement.

La pression sous laquelle on les fait marcher est environ 2 kilogrammes 1/2.

Le dispositif employé pour obtenir la régularité de la pression est très bien compris. Une petite pompe, actionnée généralement par la machine qui commande le ventilateur, refoule l'eau dans un réservoir clos de 0,800 m. à 1 mètre de diamètre et 2 à 3 mètres hauteur, portant des

niveaux de contrôle. Un retour (by-pass) permet de maintenir toujours le niveau de l'eau à la moitié environ de ce réservoir.

La partie supérieure de ce dernier est en communication, par un tuyau, avec le réservoir d'air comprimé de l'usine. La pression est produite par le refoulement de la pompe, qui travaille continuellement. La communication avec le réservoir d'air est destinée à permettre le remplacement de l'air qui est dissous par l'eau : elle n'est ouverte que très rarement; dans une usine, à Orléans, on n'admet de l'air qu'une fois par semaine. (La figure 5 montre un schéma d'une installation complète de pulvérisation d'eau. On y a ajouté le ventilateur aspirant, conduit par la pompe à eau.)

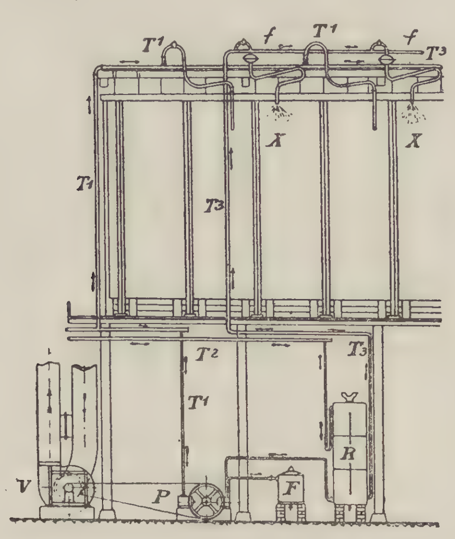


Fig. 5

V, ventilateur.
P, pompe actionnant le ventilateur.
F, filtre à éponges alimenté avec l'eau à pulvériser
R, réservoir pour l'eau sous pression et l'air comprimé
X, X, pulvérisateurs.
f, *f*, filtres.
T_1, tuyauterie de vapeur.
T_2, » d'air
T_3, » d'eau.

La régularité de la pression est très grande, et on peut affirmer que l'alimentation par l'eau pulvérisée est plus régulière qu'avec la vapeur. La pression de l'eau ne varie pas, à Orléans, de 1/4 de kilogramme dans le courant d'une semaine.

En résumé, d'après les résultats obtenus en combinant la marche intensive par tirage artificiel avec la réfrigération par l'emploi de l'eau pulvérisée, on a obtenu les résultats suivants :

1° Marche plus régulière.

2° Augmentation de production de 50 % sans augmentation sensible de la consommation de nitrate. A ce sujet, je dois faire remarquer que, dans les usines qui ne désirent pas augmenter leur production, l'adoption des procédés que j'ai décrits permet d'arrêter à peu près la moitié des chambres existantes, tout en conservant la même intensité de fabrication. Il en résulte, en dehors des économies générales inhérentes à ces procédés, au point de vue du charbon et de l'acide nitrique, une économie sensible d'entretien, de main-d'œuvre, d'usure de plomb, une plus grande facilité de surveillance et la possibilité, au moment opportun, d'augmenter facilement la production de l'usine, sans construire de nouveaux appareils.

Dans beaucoup de ces usines, d'ailleurs, on pourrait combiner les batteries de fours, de façon à alimenter les chambres qu'on laisserait en marche avec les fours de celles qu'on arrêterait, et il résulterait, de ces combinaisons, encore une grande facilité pour les réparations.

3° Notable économie de charbon ;

4° Malgré l'augmentation de production, le plomb ne souffre pas davantage ; nous avons vu en effet que tout en doublant l'intensité des réactions, on peut abaisser la température au-dessous de ce qu'elle était auparavant.

Si l'on ne cherche pas à augmenter la production, les avantages que l'on obtient de l'emploi des pulvérisateurs sont les mêmes que ci-dessus, comme régularité de marche, économie de charbon et moindre usure du plomb, mais en outre on diminue la consommation de nitrate.

Je me garde de penser que le dernier mot soit dit ; d'autres savants techniciens ont, comme M. Benker, reconnu tout ce que la question présente d'intérêt, et travaillent dans la même direction, en suivant d'autres chemins.

Peut-être trouveront-ils mieux, car, de même que la science progresse toujours, de même les techniciens savent bien que toujours ils devront gravir l'éternelle échelle du progrès, sans jamais en atteindre le sommet.

SUR L'EMPLOI DES MONTE-ACIDES AUTOMATIQUES POUR L'ALIMENTATION DES TOURS DE GLOVER ET DE GAY-LUSSAC

Par **M. Paul Kestner** (1)

Le modèle que j'ai apporté montre également l'alimentation des tours par des monte-acides automatiques, à la place des monte-jus ordinaires.

C'est ce qui m'a donné l'idée de dire aussi quelques mots de cette question, qui peut d'ailleurs être liée à la précédente.

J'ai dit plus haut que les appareils à acide sulfurique doivent tendre, de plus en plus, à avoir un fonctionnement automatique. Lorsque les fours à pyrites seront continus, ce desideratum sera réalisé et je crois qu'il ne tardera pas à l'être : la question marche à pas de géant et il ne faut pas se laisser impressionner par quelques insuccès plus ou moins bruyants, précurseurs, croyez-le bien, d'une révolution complète.

L'alimentation d'acide ne doit pas rester en arrière et l'on a peine à comprendre que, dans certaines usines, on continue à se servir de monte-jus, non automatiques, alors que dans toutes les autres industries, même dans celles qui ont à déplacer des volumes de liquide bien moins grands, on a remplacé les monte-jus.

Depuis l'introduction des tours de Gay-Lussac et de Glover dans les appareils à acide sulfurique, la tendance a constamment été d'arroser les tours de plus en plus, et, dans beaucoup de fabriques d'acide, on arrose avec plus de trois fois la production.

Il y a à cela tout avantage : la récupération des produits nitreux est plus complète, le plomb est moins attaqué ; enfin, ce qui est également des plus importants, le remplissage reste toujours propre et l'on ne risque pas d'obstructions.

La question de l'élévation automatique a donc un intérêt bien plus considérable qu'au début, et il est logique qu'elle doive amener une transformation dans les appareils primitifs d'élévation employés autrefois.

Les pompes, en général, n'ont pas donné satisfaction, bien que quelques usines les emploient.

Les monte-jus automatiques à air comprimé sont aujourd'hui les appareils les plus employés, et la moitié environ des tours du continent sont alimentés ainsi aujourd'hui.

J'ai été l'un des premiers à préconiser l'emploi des monte-acides automatiques, et, des divers types que j'ai établis pour cet usage, le dernier, qui remonte à 1894, compte déjà plus de 2 000 exemplaires, employés pour alimenter des Glover et des Gay-Lussac, dans tous les pays. Ils sont répandus surtout en France, en Allemagne et aussi aux Etats-Unis.

Depuis, des confrères m'ont suivi dans la même voie et nous sommes aujourd'hui plusieurs à soutenir le bon combat.

La description de mon appareil présenterait peut-être trop un caractère de réclame personnelle, à moins de décrire aussi les systèmes concurrents et de faire un emonographie complète, qui m'entraînerait trop loin et aurait l'inconvénient d'être aride, comme le sont toutes les monographies de ce genre.

Je me bornerai donc à des renseignements d'ordre général.

Le type de monte-acide que j'ai créé pour les tours a un volume de 50 litres et donne, selon les besoins, 20 à 60 pulsations à l'heure, ce qui correspond à un débit de 1 000 à 3 000 litres par heure.

A moins qu'il ne s'agisse de très grands appareils, trois de ces monte-acides suffisent pour un système, savoir : un pour alimenter d'acide 60° Bé le Gay-Lussac, un autre pour retourner au Glover l'acide 60° nitreux, le troisième pour envoyer l'acide des chambres sur le Glover. On place cependant quelquefois un quatrième appareil comme rechange.

Je préfère certainement donner une petite capacité à ces appareils et des pulsations fréquentes, outre le peu de volume des appareils, il y a à cela plusieurs autres avantages : le compresseur marche plus régulièrement, sans qu'il soit besoin d'un très grand réservoir d'air entre lui et les monte-acides, car pour l'ensemble des 4 monte-acides marchant à pulsations peu espacées, le débit d'air comprimé nécessaire est presque régulier.

De plus, je n'ai besoin que de réservoirs d'acide de faible capacité, non seulement pour l'alimentation, mais aussi et surtout au sommet des tours.

Ces réservoirs ne servent plus que de volants et je n'hésiterais même pas à les supprimer complètement et à refouler directement dans les tours, comme le fait M. Fraipont, à la Vieille-Montagne, avec ses émulseurs. Je noterais le débit d'après l'écoulement d'acide au bas des tours, au lieu de faire ce réglage en haut, où la surveillance est difficile à obtenir.

---

(1) Extrait par l'auteur du *Journal of Society of Chemical Industry*, 31 mars 1903, n° 6, vol. XXII.

Il convient d'ailleurs d'observer que, plus on arrose et moins il est nécessaire de régler, avec précision, le débit de l'acide s'écoulant sur les tours.

Du moment que ces monte-acides sont inspectés périodiquement, ils fonctionnent d'une façon absolument régulière et, avec un appareil de rechange, on est à l'abri de tout arrêt.

Un inconvénient que l'on rencontre souvent en hiver, et qui se produit d'ailleurs avec les monte-jus non automatiques et avec tous les appareils marchant à l'air comprimé, c'est que l'arrivée d'air peut se boucher, par suite d'une formation de glace dans le robinet ou dans la soupape d'admission de l'air comprimé, là où l'air se détend. Cet accident est moins fréquent en Angleterre, où les hivers sont rarement très rigoureux, mais il se produit cependant et peut causer une certaine perturbation. Le meilleur moyen de remédier à cet inconvénient est celui qui m'a été indiqué par M. Coignard, ancien directeur de la Société des produits chimiques de Saint-Denis ; M. Coignard place, sur la conduite générale d'air qui alimente les monte-acides, un graisseur à compte gouttes, renfermant de la glycérine, de façon à envoyer régulièrement une petite quantité de glycérine dans la conduite. M. Coignard, qui avait une trentaine de mes monte-acides dans l'usine qu'il dirigeait, m'a affirmé que, depuis que ce procédé avait été employé, il n'avait plus eu d'arrêts en hiver.

Emulsion

Dans certaines fabriques d'acide sulfurique, on a une tendance à faire les tours de Gay-Lussac très hautes, plutôt que d'en placer deux côte à côte. Ce dispositif a non seulement l'inconvénient de rendre la surveillance plus difficile, mais il nécessite, pour l'élévation de l'acide sur le Gay-Lussac, une pression plus grande que pour l'élévation sur le Glover ; or, lorsqu'on est obligé de refouler à une grande hauteur, l'air comprimé revient très cher, vu le rendement plus bas du compresseur, et, à moins d'avoir deux compresseurs, on est obligé de comprimer tout l'air à la pression maxima.

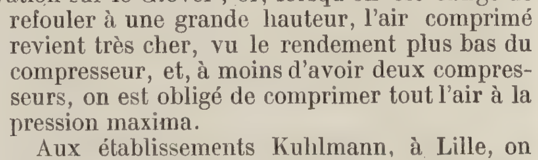


Fig. 1

Aux établissements Kuhlmann, à Lille, on tourne la difficulté en mettant un relais à mi-hauteur et en faisant l'élévation en deux fois.

J'emploie un moyen plus simple, et je crois intéressant de l'indiquer, car il s'applique non seulement à mes monte-acides, mais aussi peut être adopté pour les monte-jus ordinaires. Plusieurs de mes amis d'Angleterre, après l'avoir essayé, m'ont dit en avoir retiré grand profit.

Ce moyen consiste à admettre un léger filet d'air dans le tuyau de refoulement, de manière à y produire ce qui a été faussement nommé un émulsionnement et qui est en réalité des matelas d'air, dans le tuyau, séparant des colonnes interrompues d'acide. Dans ces conditions, le poids total de la colonne étant allégé du poids d'un volume de liquide égal au volume de l'air introduit, il faut une pression beaucoup moins grande.

La réduction que l'on peut réaliser pratiquement sans augmenter la dépense d'air est de 1/3, c'est-à-dire que, si la hauteur à laquelle il faut élever est 30 mètres, on aura une résistance correspondante à 20 mètres seulement de hauteur.

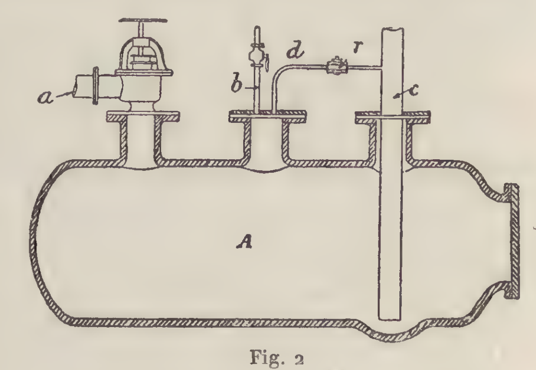


Fig. 2

La consommation d'air n'est pas sensiblement plus grande que dans le cas d'une élévation réelle à 20 mètres sans émulsionnement.

L'application de cet artifice à un monte-jus quelconque est des plus simples :

Soit figure 1, un monte-jus (A) (acid egg) ordinaire, avec tuyau d'alimentation (*a*), tuyau d'arrivée d'air (*b*) et tuyau de refoulement d'acide (*c*) ; il suffit de pratiquer, dans ce tuyau (*c*), dans le haut de la partie plongeante, un trou de 2 millimètres environ. En même temps que l'acide sera refoulé par ce tuyau, il s'introduira un filet continu d'air, qui, en s'élevant, formera des pistons d'air, comme dans la pompe Mammouth de Pahlé (air lift pump), dont le principe fut décrit et appliqué par Charles Laurent en 1883 [1], soit douze années avant le brevet Pahlé.

---

(1) *Bulletin de la Société d'encouragement*, 18 nov. 1885.

En faisant le trou (X) plus ou moins grand, on est maître de régler l'admission plus ou moins grande d'air et, par suite, le poids de la colonne de liquide dans le tuyau. Ce réglage, dans le dispositif indiqué figure 1, ne peut cependant se faire qu'une fois pour toutes ; avec le dispositif représenté figure 2, il est réglable à volonté ; il consiste, dans ce cas, à faire l'admission d'air par un tuyau extérieur (*d*), portant un robinet (*r*), et communiquant d'une part avec le monte-jus, et branché d'autre part sur le tuyau (*c*) ; il suffit de régler, par le robinet (*r*), la quantité d'air admise dans le tuyau (*c*), suivant la pression que l'on veut avoir dans le monte-jus.

Pour ceux qui ne sont pas suffisamment familiarisés avec les phénomènes qui se passent dans la « air lift pump », il suffit de se reporter au croquis de la figure 3, qui représente le tuyau de refoulement (*c*) à une plus grande échelle, on y voit les intervalles alternatifs d'acide et d'air, formant des colonnes interrompues successives. C'est ainsi que le phénomène se passe dans un tuyau étroit, on peut d'ailleurs s'en rendre compte en faisant ce tuyau en verre.

Dans un tuyau large, il n'en est pas de même ; l'air s'élève dans la colonne de liquide sans l'interrompre, c'est-à-dire sous forme des pistons d'eau, et le poids de cette colonne n'est par suite pas allégé.

Le diamètre maximum que je puisse recommander, pour obtenir un bon rendement, est de 40 millimètres ; cependant, lorsque les conduites existent déjà à 50 millimètres, on peut les conserver, le rendement sera néanmoins moins bon.

Il vaut mieux employer des tuyaux de 30 millimètres, en en mettant plusieurs.

M. Fraipont, de la Vieille-Montagne, qui emploie des émulseurs pour élever l'acide sur les tours, emploie des tuyaux de 25 millimètres, et en place plusieurs côte à côte.

Un point, qui a aussi une grande importance, est la position du tuyau ; autant que possible, il doit être vertical, car, dans un tuyau incliné, l'air a forcément tendance à suivre la paroi du haut et les pistons ne se forment pas comme dans un tuyau vertical.

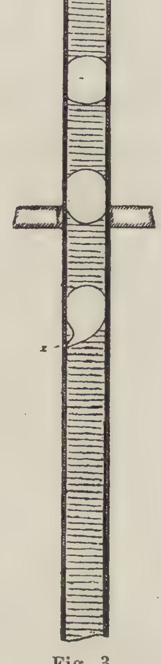


Fig. 3

Elévation d'acide nitrique

Pour terminer, il me reste un mot à dire de l'élévation d'acide nitrique.

Dans la plupart des usines du continent, les appareils sont alimentés avec de l'acide nitrique, et non avec du salpêtre.

Comme l'emploi du salpêtre est assez général en Angleterre, je ne veux pas prendre parti, dans la discussion qui dure depuis si longtemps entre les techniciens anglais et ceux du continent, sur le sujet des mérites comparés des deux systèmes, mais il est certain que l'ennui d'avoir à élever de l'acide nitrique sur le sommet du Glover compte, pour une assez grande part, dans les inconvénients que l'on reproche, en Angleterre, au procédé du continent.

J'ai réalisé, pour élever l'acide nitrique, un monte-acide automatique en grès, qui fonctionne d'une façon satisfaisante, dans beaucoup d'industries, mais je ne voudrais pas le recommander pour le service de l'acide nitrique sur le Glover, à cause de la longueur que devrait avoir, dans la plupart des cas, la conduite de refoulement. Or, c'est toujours dans les conduites de refoulement sous pression que réside la difficulté de l'emploi de monte-acides pour l'acide nitrique ; ces conduites ne peuvent être qu'en grès, ce qui implique la présence de nombreux joints.

Le moyen le plus pratique, à mon avis, pour élever de l'acide nitrique sur les tours, est de le mélanger à l'acide nitreux que l'on envoie sur le Glover : un flacon de Mariotte déverse, d'une façon continue, l'acide nitrique dans le réservoir d'acide nitreux, qui alimente le monte-acide. Cette introduction se fait en bas, au lieu de se faire en haut.

On a essayé d'introduire, de cette façon, une solution de salpêtre, mais il y a un inconvénient, c'est que le sulfate de soude formé, qui est très peu soluble dans l'acide 60° B_6, a tendance à obstruer le Glover.

Avec l'acide nitrique, il n'y a pas d'accident de cette nature à craindre ; comme l'acide sulfurique est froid, le mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique n'a pas, dans ces conditions, d'action très sensible sur le plomb, ni sur la fonte des monte-acides.

Les usines, qui ont adopté ce mode d'introduction de l'acide nitrique, y ont trouvé une très grande simplification. Il m'a donc semblé intéressant de le mentionner, d'autant plus qu'il détruit un des arguments des partisans de la marche au nitrate.

GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE

Examen des méthodes employées dans le dosage de l'acidité totale des gaz échappés des chambres dans la fabrication de l'acide sulfurique.

Par **MM. R. Forbes Carpenter** et **Ernest Linder.**

(*Journal of the Society of chemical Industry*, 1490 (1902).)

Historique

Le sujet qui fait l'objet du présent mémoire avait déjà appelé l'attention des manufacturiers bien avant la formation de notre Société. En 1875, les dispositions de l'« *Alkali Act Amendment Bill* » de 1874 devinrent effectives.

Il était prescrit (article 5) que les moyens les plus efficaces, pour prévenir l'échappement de certains gaz déclarés délétères, devraient être observés dans les usines.

L'acide sulfurique, l'acide sulfureux (excepté celui qui se dégage pendant la combustion du coke), l'acide nitrique et d'autres oxydes de l'azote réputés gaz résidus des chambres de plomb furent d'abord compris dans les restrictions législatives.

Dans le 12e et le 13e rapport de l'inspecteur en chef pour 1875-1876 (publiés en 1878), p. 59, un court exposé est donné avec un croquis du dispositif pris par M. James Mactear, à l'usine de Sainte-Rollox, pour aspirer d'une façon continue, à l'aide de la pompe de Bunsen, les gaz résidus après leur passage dans des solutions absorbantes. Ces gaz, dépouillés d'acidité, étaient mesurés par un compteur.

Ce croquis montre quatre tubes absorbants, disposés en série.

En 1878, au moment où la Commission nommée pour l'étude des gaz délétères industriels complétait ses laborieuses investigations, la Commission de l'association anglaise des fabricants d'alcalis publiait les résultats obtenus, au moyen de méthodes spéciales destinées à doser le soufre, l'acide nitrique et l'acide nitreux échappés des chambres de plomb.

Les détails se rapportant à ces méthodes pourront être lus dans les 14e et 15e rapports de l'inspecteur en chef pour 1877-1878 (pp. 121-123).

On en trouvera un résumé dans le *Manuel des fabricants d'alcalis*, rédigé par le professeur Lunge et le docteur Hurter (1884, pp. 86-87).

Des précautions spéciales, dans l'usage des aspirateurs et du compteur Mactear, sont indiquées par la Commission des fabricants d'alcalis.

D'autre part, la Commission des vapeurs délétères a établi que les résultats poursuivis devaient être basés :

1° *Pour l'acidité totale :* sur le nombre de grains (1) de carbonate de sodium neutralisés par pied cube.

2° Que l'acide devait être calculé ou en grains de soufre ou en grains d'azote sous le même volume.

Les flacons d'absorption ne devaient pas contenir moins de 100 centimètres cubes de liquide neutralisant sous une épaisseur d'au moins trois pouces.

Le diamètre intérieur des tubes à gaz ne devait pas excéder 1/50 de pouce (0,5 mm.)

Le liquide neutralisant des trois premiers flacons devaient contenir 100 centimètres cubes de solution normale de soude caustique, exempte d'acide nitrique ou nitreux, et le quatrième 100 centimètres cubes d'eau distillée.

La quantité de gaz aspiré devait être de 24 pieds cubes par 24 heures ; soit 1 pied cube à l'heure.

Le journal de la Société pour 1882 (pp. 209-213) contient un mémoire ayant pour titre : « *Notes sur l'essai des gaz délétères* », lu par M. J. Lowett, dans une de nos séances.

Il indiquait l'emploi de l'eau oxygénée comme absorbant des gaz du soufre et de l'azote échappés des chambres de plomb. Dans ce cas, deux flacons laveurs étaient employés.

En 1886, M. Carpenter, l'un des auteurs du présent mémoire, présenta quelques notes (voir même journal, p. 287, 1886) à la section de Manchester, sur la lenteur comparée de l'oxydation des acides nitreux et nitrique, par le peroxyde d'hydrogène, en présence d'un alcali ou en solution acide.

Les résultats publiés le portaient à conclure à l'emploi du peroxyde d'hydrogène sans addition de soude caustique.

En 1887, M. W. Younger (2) présenta également une note à la section de Manchester, sur une méthode rapide de dosage de l'acidité totale des gaz échappés des chambres, à l'usage des ouvriers.

Cette note est la dernière présentée sur ce sujet en Angleterre, autant que nos recherches nous ont permis de le constater.

Nous devons mentionner néanmoins pour mémoire les notes intéressantes que nous ont adressées sur le même sujet, le professeur Eschellmann (1884) et M. Lunge.

Le dernier renseignement, en ce qui touche la question, est un mémoire présenté à la section de Newcastle, en 1890 *loc. cit.*, 1015-1016, 1890) dans lequel le professeur Lunge traite des difficultés que l'on rencontre dans le dosage exact de l'oxyde nitrique. Ses expériences fort nombreuses avaient pour but de démontrer que les pertes, de ce chef, avaient lieu bien plus souvent qu'on ne le pensait.

(1) Un grain = 6,479 centigrammes ; une livre troy = 5 760 grains = 373,241 gr. 35,31658 pieds cubes = un mètre cube.

(2) *Journ. of. Soc- of. chem. Ind.*, 1887, 347.

L'eau oxygénée a été souvent proposée pour absorber l'oxyde nitrique ; aussi avons-nous étudié soigneusement ce point spécial. Nous ne pensons pas qu'il soit utile de donner des détails sur ces essais, car le résultat est des plus nets : l'eau oxygénée en solution acide ou alcaline est un mauvais absorbant de l'oxyde nitrique ; elle doit donc être rejetée de l'emploi pour le dosage de ce corps.

Des figures assez nombreuses d'appareils absorbeurs ont été publiées par le professeur Lunge dans le même périodique.

L'absorption par la soude caustique est prescrite dans la législation allemande depuis 1898, au sujet précisément de la fabrication de l'anhydride sulfurique.

L'adoption de cette législation fut précédée de conférences faites à la Société allemande de l'industrie chimique qui, à cette époque, avait été mise au courant des recherches de Raschig, dont il sera parlé plus loin, ainsi que des controverses de ce dernier chimiste avec le professeur Lunge (1887-1889). Il s'agissait de la possibilité de réactions autres que la formation de sulfites et de nitrites qui avaient échappé à l'attention des chimistes.

D'une façon générale, on peut dire que l'appareil absorbeur mis en œuvre dans ces études spéciales est l'aspirateur de M. Fletcher. En tous cas, il est le seul employé par le personnel des inspecteurs.

Est usité, également, l'aspirateur à eau en plomb, dont la capacité varie de 1 à 20 pieds cubes. Il est muni d'une série de vases absorbeurs au nombre de deux, trois, quatre au plus pour l'aspirateur de la capacité la plus grande.

La vitesse des gaz est de 1 à 3 pieds cubes par heure.

Les flacons de Drechsel ou les tubes d'Emmerling sont des récipients très convenables ; ceux d'Emmerling, spécialement, présentent au courant gazeux une grande surface mouillée.

Les tubes de Todd sont également très employés ; ils donnent d'excellents résultats, même avec une aspiration très rapide.

Il serait à désirer qu'une plus grande attention fût apportée sur le point spécial visé en 1878, par la Commission des fabricants d'alcali ; c'est-à-dire sur le diamètre des tubes de dégagement, l'importance de ce détail est trop souvent méconnue.

En général, les absorbants employés sont la soude caustique, le carbonate de sodium et le peroxyde d'hydrogène ; ce dernier à l'état pur ou en mélange avec un alcali caustique.

Les propriétés de virage du méthylorange étant indépendantes de la présence de l'acide carbonique, son emploi, dans ce cas spécial, s'est généralisé comme indicateur.

Il va sans dire qu'avec cet indicateur l'alcali est l'absorbant et le peroxyde doit évidemment être ajouté avant le titrage, le sulfite acide de l'alcali étant neutre vis-à-vis de ce réactif.

La phénylphtaléine, adoptée par le professeur Lunge, est un indicateur aussi délicat qu'on peut le désirer, mais il offre l'inconvénient d'obliger l'opérateur à porter le liquide en dosage à l'ébullition à cause de la présence de gaz carbonique dans les gaz résidus.

Dans l'opinion de quelques expérimentateurs, le mode d'opérer de Lunge expose à des pertes d'acides ; nous déclarons n'avoir pas trouvé la justification de ces craintes.

Pour le moment nous nous renfermerons dans les conditions posées par l' « Alkali Act » de 1881, c'est-à-dire à compter l'acidité totale des acides du soufre et de l'azote sous forme d'anhydrique sulfurique.

Mais il est clair que le manufacturier voudrait bien connaître quels sont véritablement les composés qui forment les pertes bien et dûment constatées ; les essais, dans ce cas, devraient donc porter sur le titrage séparé des composés nitrés, étant donné qu'actuellement il est fort difficile d'estimer la perte réelle en acide nitrique.

Anomalies dans le titrage de l'acidité totale des gaz échappés des chambres au moyen de l'aspirateur a soufflet.

Au mois de mars de cette année, le personnel des inspecteurs a publié les résultats d'une série d'essais comparatifs exécutés avec l'aspirateur à soufflet sur les gaz dégagés des chambres de plomb.

L'eau oxygénée était l'absorbant en solution neutre ou alcaline, le méthylorange servant d'indicateur dans les deux cas.

4 essais avec du peroxyde d'hydrogène neutre ont donné plus de 1,5 grain de SO^3 par pied cube.	Moyenne : 2,12	Différence : 0,64
4 essais semblables avec peroxyde alcalin.	Moyenne : 2,76	
6 essais avec peroxyde alcalin. Au-dessous de 1,5 grain de SO^3 par pied cube.	Moyenne : 0,9	Différence : 0,61
6 essais semblables avec peroxyde alcalins.	Moyenne : 1,51	

Ces essais furent exécutés dans un ordre de succession aussi rapide que possible et les différences constatées étaient de l'ordre de celles que les résultats moyens montrent.

L'inspecteur a émis l'avis que, dans l'intervalle de mars et de la date de notre réunion annuelle, des observations soient exécutées dans d'autres districts pour que le sujet pût être discuté en octobre sur des bases un peu plus larges.

Les questions qui s'imposent, en effet, sont nombreuses, variées ; elles appellent des recherches de divers côtés.

En ce qui touche les oxydes azotiques, en général, les points à considérer sont :

1° L'absorption des acides-oxydes de l'azote est-elle complète lorsque l'alcali n'entre pas en jeu dans l'absorbant (1) ?

2° La plus haute acidité totale constatée avec le peroxyde d'hydrogène comme absorbant est-elle due à l'oxydation des oxydes de l'azote qui ne sont pas des acides-oxydes (comme les oxydes nitreux et l'acide nitrique. — Le peroxyde d'azote pourrait être compris dans cette catégorie ?) On aurait, dans ce cas, un résultat plus élevé que celui que les prescriptions légales exigent.

Ces questions, comme il nous semble, pourraient recevoir une solution satisfaisante, si l'on procédait avant tout à des essais de laboratoire. Il en résulterait que l'on pourrait régler d'une manière certaine le mode opératoire des essais comparatifs à exécuter.

Comme des deux questions posées ci-dessus la seconde paraît plus aisée à résoudre, nous nous occuperons de celle ci tout d'abord.

Action du peroxyde d'hydrogène en solution alcaline ou neutre sur les oxydes de l'azote.

I° *Oxyde nitreux*. — L'oxyde nitreux est produit dans les chambres de plomb grâce à la présence d'un excès de vapeur d'eau. Cette réaction se passe seulement en solution très diluée (2).

$$2\,AzO^2H + 2\,SO^2 + H^2O = Az^2O + 2\,SO^4H^2.$$

Ces conditions se trouvent réalisées dans les chambres fonctionnant normalement et seulement au voisinage des entrées de vapeur.

Le Dr Eschellmann, autrefois chimiste des usines de Muspratt, a reconnu, d'accord avec Lunge et d'autres chimistes qui avaient fait des recherches sur les pertes de nitre, que l'oxyde nitreux, vu la petite quantité en présence, échappait à toute espèce d'estimation par l'analyse des gaz d'échappement.

Ce chimiste a fait à ce sujet des essais indirects pour établir la relation qui pouvait exister entre ce gaz produit et la perte en nitre (3).

Il donne l'équation suivante :

$$2\,SO^2 + Az^2O^3 + 2\,H^2O = 2\,SO^2(OH)^2 + Az^2O,$$

pour la réaction se passant dans la chambre.

Les expériences étaient faites en changeant la composition de la première chambre de 134° Tw, — c'est-à-dire anhydride SO^3 avec 3 équivalents d'eau à 114° Tw ou anhydride avec 4 équivalents d'eau et notant en même temps l'excès de consommation du nitre. — Les autres conditions restant les mêmes autant que possible,

Cette augmentation s'appliquait à un équivalent, elle devait être multipliée par 3 pour les 3 équivalents de 134° Tw.

Cette méthode donne évidemment prise à la critique. Il conclut alors que 31 % de nitre perdu dans le travail des chambres bien conduites était dû à cette cause.

Le Dr Hamburger, alors chimiste des usines de sir David Gamble, à Saint-Helens, exprima l'opinion, d'après ses propres recherches, que la perte par réaction chimique devait être plus élevée que celle produite par action mécanique ; qu'en résumé, d'après des essais très précis, la perte y compris l'oxyde nitrique devait être de 22 %.

Il pense que Eschellmann a estimé trop haut les pertes en oxyde nitreux (4).

Etant données les propriétés et la stabilité de l'oxyde nitreux, il paraît *a priori* improbable que l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène puisse se produire dans l'appareil absorbeur.

D'autres chimistes ont examiné ce cas à d'autres points de vue ; Az^2O a des relations avec un corps acide, l'acide hyponitreux (*Dict. Watt.*, vol. III, 569), aussi bien qu'avec un corps alcalin, l'hydroxylamine $AzH(OH)^2$, qui possède la même formule empirique que l'hydrate d'acide hyponitreux.

En outre, en titrant avec le permanganate une solution acide d'hydroxylamine on aura, par oxydation, de l'oxyde nitreux avec formation d'un peu d'acide hyponitreux qui se scinde partiellement en oxyde nitreux et eau, et, d'autre part, s'oxyde en fournissant de l'acide nitrique et de l'acide nitreux (V. Raschig (5).)

Dans des expériences de laboratoire, de l'oxyde nitreux pur fut préparé en chauffant du nitrate d'ammoniaque ; le gaz qui se dégageait était lavé d'abord dans une solution de soude caustique pour absorber le chlore et les acides-oxydes, puis dans une solution de sulfate ferreux pour absorber l'ammoniaque et l'acide nitrique.

Le gaz ainsi purifié fut alors examiné en lui faisant traverser bulle à bulle des solutions absorbantes dans l'appareil à boules de Mitscherlich.

(*a*) Peroxyde d'hydrogène neutre.

5 centimètres cubes de H^2O^2 } Température 15°. Temps 15 minutes.
25 » de H^2O } L'absorbant est légèrement teinté avec du méthylorange.

(1) L'inspecteur a été conduit à essayer l'usage du peroxyde d'hydrogène alcalin par la constatation qu'il avait faite du dégagement de l'odeur nitreuse à l'aspirateur, après agitation avec un absorbant *neutre*. Il essaya d'abord une solution de peroxyde de sodium ; mais il dut y renoncer, étant donné que son pouvoir oxydant décroît rapidement ; il fit usage alors du peroxyde d'hydrogène, mélangé à la solution sodique au moment de l'essai.

(2) Weber. V. Lunge. — Vol. I (édition I), p. 454.

(3) Voir pour les détails des expériences, *Journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, 1884, 134.

(4) *Loc. cit.*, 1889, 167.

(5) *Loc. cit.*, 1887, 820.

Résultat. — Le méthylorange n'est pas modifié.
(*b*) Peroxyde d'hydrogène alcalin.

9,8 centimètres cubes de	N/2 NaOH		Température 15°. Temps 10 minutes.
5,0 » » de	H^2O^2		
25,0 » » de	H^2O		

Acide N/2 donne au titrage 9,75 cc. avec méthylorange.

9,8 centimètres cubes de	N/2 NaOH		Température 40°. Temps 10 minutes.
5,0 » » de	H^2O^2		
25,0 » » de	H^2O		

Acide N/2 donne au titrage 9,75 avec méthylorange.

Conclusions. — Le peroxyde d'hydrogène en solution neutre ou alcaline n'a pas d'action appréciable sur l'oxyde nitreux.

II° *Oxyde nitrique.* — Ce gaz existe en petite quantité dans les chambres de plomb fonctionnant normalement (Lunge). D'après une note du Dr Eschellmann, une perte de 7 % de nitre doit être attribuée à la formation de ce corps.

Pour oxyder tout l'oxyde nitrique formé il est nécessaire de faire intervenir quatre flacons laveurs contenant du permanganate avec grand excès d'acide sulfurique.

Mais avec excès de gaz sulfureux venant des tours de Gay-Lussac, il peut survenir une forte réduction de l'acide nitrosulfurique au moment de l'apparition du gaz rutilant.

Dans les expériences de laboratoire, le bioxyde d'azote contenant un peu de protoxyde était préparé comme d'ordinaire en faisant réagir de l'acide nitrique (D = 1,2) sur de la tournure de cuivre, puis lavé dans l'eau, la soude caustique, et enfin recueilli sous l'eau dans un flacon plein d'une solution faible de soude caustique. C'est de ce flacon, à l'aide de la pipette de Bunte, qu'on a extrait des échantillons de gaz pur de tout mélange avec l'air.

Les essais étaient faits à 15°.

Volume du gaz : environ 110 centimètres cubes.

(*a*) — Eau 10 centimètres cubes. On agite. Pas de diminution de volume. La métaphényldiamine donne une couleur brune faible.

(*b*) — Peroxyde d'hydrogène acide 18 centimètres cubes. On agite. Le volume se réduit à 9 centimètres cubes. Temps : 6 minutes 1/2. La métaphényldiamine ne donne pas de couleur brune. Donc, pas d'acide nitreux en solution.

Solution N/2 NaOH On titre : 7,5 cc. avec méthylorange qui se colore normalement.

(*c*) — Soude caustique : 10 centimètres cubes (N/2 NaOH). On agite. Pas de contraction.

(*d*) — Peroxyde d'hydrogène alcalin.

1° 10 centimètres cubes N/2 NaOH + 18 centimètres cubes H^2O. On agite. Volume réduit à 9 centimètres cubes. Temps : 5 minutes.

2° 30 centimètres cubes N/2 NaOH + 18 centimètres cubes H^2O. On agite. Volume réduit à 9 centimètres cubes.

Temps : 13 minutes. Par métaphényldiamine, coloration brune intense indiquant la formation d'une grande quantité de nitrite.

1° *Conclusions.* — Le bioxyde d'azote est lentement oxydé par le peroxyde d'hydrogène en solution alcaline. Un grand excès d'alcali retarde l'oxydation.

2° Le bioxyde d'azote est lentement transformé par oxydation en acide nitrique par le peroxyde d'hydrogène en solution acide.

Ces expériences ont été exécutées sur un corps dépouillé de toute trace de gaz acides du soufre dont la présence, comme on l'a vu, compliquerait les réactions.

Il devient utile d'établir maintenant quelles sont les réactions produites lorsqu'on opère en présence des acides du soufre.

Si l'on prend une solution de nitrite de sodium acidifiée avec SO^4H^2 en présence d'eau oxygénée, la réaction suivante prend naissance (formation d'acide nitrique).

$$H^2O^2 + AzO^2H = AzO^3H + H^2O.$$

Au moyen de la métaphényldiamine on peut constater l'absence de toute coloration. On prélevait chaque trente minutes une portion de la liqueur dont la température était celle de l'air ambiant.

Solution extemporanée composée de 2 centimètres cubes de solution normale N/2 de nitrite de soude.

2,5 centimètres cubes		peroxyde d'hydrogène à 10 v.
2,0	» »	SO^4H^2 N/2
et environ 200	» »	d'eau

(*e*) — 25 centimètres cubes de cette solution dans un vase de Nessler. 10 minutes après ce mélange, légère coloration brune. 25 minutes après, la couleur vire au jaune ; 40 minutes après, la couleur est jaune très pâle.

(*f*) — 25 centimètres cubes de la solution sans acide.

10 minutes après le mélange	Brun foncé
40 » » »	»
24 heures » »	»

Ces résultats confirment les premières recherches faites par F. Carpenter (1).

Il se produit simultanément une action réductrice. En effet, si à une solution diluée d'acide nitreux (2 centimètres cubes de N/2 AzO^2Na + 2 centimètres cubes d'acide sulfurique + 150 centimètres cubes d'eau) dénuée d'odeur, on ajoute du peroxyde d'hydrogène, on perçoit immédiatement l'odeur nitreuse indiquant une oxydation et une réduction simultanées avec formation d'oxyde nitrique (2).

$$H^2O^2 + 4\,AzO^2H = 2\,AzO^3H + 2\,AzO + 2\,H^2O.$$

Cette réaction explique : 1° l'odeur prononcée des oxydes de l'azote lorsqu'on chasse l'air de l'aspirateur à soufflet après agitation des gaz avec l'eau oxygénée ; 2° l'odeur nitreuse perçue dans le flacon d'absorption qui suit l'aspirateur ; 3° la très faible quantité d'acide constatée au titrage. Cette quantité est si faible qu'il faut apporter la plus grande attention pour qu'elle n'échappe pas à l'analyse.

L'observation faite par l'inspecteur, dont il a été parlé plus haut, se trouve donc confirmée par les expériences de laboratoire; à savoir que l'odeur n'est plus perceptible lorsqu'on agit en présence d'un alcali.

III *Peroxyde d'azote.* — Aucune expérience n'a été exécutée sur ce corps. Avec l'eau oxygénée neutre ou alcaline, divers savants ont reconnu qu'une solution aqueuse de ce corps fournit, au bout de quelque temps, un mélange d'acides nitreux et nitrique, et qu'avec une solution aqueuse alcaline, il y avait production de nitrite et de nitrate (*Dict. Watt.*, v. III, pp. 565-566.)

Absorption des oxydes-acides de l'azote par les absorbants neutres ou alcalins

Ayant donc réuni des données pour répondre aux questions posées au sujet de l'acidité provenant de l'oxydation des oxydes non acides de l'azote, nous pouvons maintenant considérer plus particulièrement les questions générales se rapportant à l'observation complète ou incomplète des acides-oxydes :

1° Par l'eau oxygénée neutre (on pourrait dire acide car la solution devient immédiatement acide) ;

2° Par l'eau oxygénée alcaline.

Dans ce cas, nous avons dû procéder au laboratoire à de nombreux essais sur des mélanges de gaz sulfureux et d'acides-oxydes de l'azote en solution acide ou alcaline.

Il fallait en outre se placer dans des conditions très variées en ce qui touche principalement les essais exécutés avec l'aspirateur à soufflet. On devait prendre également en considération l'importance de l'emploi d'une série de laveurs lorsque dans un essai de 24 heures un excès de gaz sulfureux aurait été constaté dans le premier flacon laveur de la série.

Il est clair que lorsque l'eau oxygénée est l'absorbant c'est seulement dans un essai anormal que l'acide sulfureux et l'acide azoteux peuvent se rencontrer pour réagir ; car il y a toujours assez d'eau oxygénée pour transformer instantanément tout l'acide sulfureux en acide sulfurique.

En vue d'éclairer les résultats qui vont se présenter à nous, nous avons dû consulter la littérature technique.

Notre attention a tout d'abord été portée sur les recherches de Raschig (3) où une ébauche de quelques-uns de ces cas a été donnée. Le mémoire original inséré dans les *Annales* de Liebig dépasse 90 pages. Malheureusement pour Raschig, les dernières 20 pages exposent une nouvelle théorie des chambres de plomb basée sur les réactions qui pouvaient se produire à basse température entre des solutions concentrées de sulfites et de nitrites ; conditions qui ne peuvent pas se présenter dans les chambres de plomb.

Le Dr Hamburger (4) a fourni un récit clair et très exact de la controverse dans laquelle le Dr Lunge se jeta avec son ardeur accoutumée. Il en résulta que la théorie de Raschig fut abandonnée comme étant sans valeur.

Pourtant quelque chose est resté de ce travail ; nous voulons parler de la lumière jetée sur les réactions qui peuvent se produire entre des solutions de nitrites et de sulfites. C'est un cas, comme on l'a vu plus haut, qui peut arriver lors du dosage de l'acidité totale des gaz échappés des chambres.

Un peu plus tard nous avons examiné, à nouveau, les résultats de notre propre travail et institué des expériences additionnelles suggérées par les travaux des Drs Divers et Haga communiqués à la Société chimique (*Trans. Ch. Soc.*, 1887, 1894, 1895 et 1900) et dans lesquels où trouve également une analyse des études de Frémy, Claus et Raschig.

Il y était démontré qu'en général les conditions d'expérimentation étaient mal établies mais que cependant on avait quelquefois tiré des conclusions fausses d'un travail ou ces mêmes conditions avaient été déterminées avec assez de précision.

Les résultats des travaux de Divers et Haga peuvent se résumer ainsi (*Trans. Ch. Soc.* v. 77, 1900.) :

1° Dans les réactions entre l'acide sulfureux (ou les sulfites) et les nitrites c'est dans tous les cas l'acide nitreux qui est sulfoné ;

2° L'acide sulfureux et l'acide nitreux ou les oxydes et l'eau réagissent de telle façon que la base du sulfite qui peut être mis en œuvre à la place de l'acide a pour effet simplement de préserver les produits de la réaction au moyen de l'hydrolyse ;

---

(1) *Journ. of the Soc. of Chem. Ind*, 1886, 287.

(2) Cette réaction est plus puissante que celle qui prend naissance par suite de l'instabilité *per se* de l'acide nitreux en solution aqueuse acide :

$$3\,AzO^2H = AzO^3H + 2\,AzO + H^2O,$$

réaction décrite par Watt (*Dict*, v. III, p. 564), et par Lunge (v. I, édition II, p. 151) qui a établi également que Az^2O^3 ne peut être absorbé par NaOH sans pertes par suite de la formation de bioxyde d'azote et d'acide nitrique.

(3) *Loc. cit.*, 1887, 819.

(4) *Loc. cit*, 1889, 164.

3° La réaction de l'acide nitreux avec un pyrosulfite (1) donne lieu à la formation de 2/3 d'hydroxymidosulfate; l'autre 1/3 est un sel secondaire sulfazotisé dérivé du premier.

La réaction entre les acides sulfureux et nitreux tend à créer des acides sulfazotisés même en l'absence des bases;

4° Une solution d'acide sulfureux ajoutée à une solution de nitrate de sodium ou de potassium produit un sulfate et soit de l'acide nitreux ou de l'acide nitrique suivant que l'un ou l'autre des corps réagissant est en excès (v. les réactions (*a*) (*b*) (*d*. 3) (*e*. 3).

Dans les conditions où nous avons opéré, nous avons constaté, dans les solutions diluées avec lesquelles nous avons opéré, que l'oxyde nitrique n'est produit qu'en très faible proportion même lorsque l'acide nitreux est en excès.

A la vérité, les Drs Divers et Haga ont montré que l'action peut être dirigée de telle façon qu'on peut obtenir soit un hydroxamidosulfate et de l'acide nitreux ou les produits certains de leur transformation.

Au début, en ce qui touche le titrage des solutions qui contiennent des nitrites, nous nous sommes trouvés en présence de l'impossibilité d'obtenir une fin nette de réaction lorsque le méthylorange était l'indicateur; l'azo dérivé de couleur jaune d'or était un obstacle à l'obtention d'un titrage très exact. Si l'on se reporte aux essais (*a*) et (*f*) on pourra constater que la persistance du nitrite dans les solutions neutres ou alcalines avec excès de peroxyde d'hydrogène est encore plus marquée.

Ce fait nous a conduit à abandonner le méthylorange comme indicateur et à lui substituer la phénolphtaléine qui nous a donné de bons résultats.

On peut admettre les réactions suivantes dans les réactions diluées :

1° *Acides libres* :

(*a*) $$2\,AzO^2H + 2\,SO^2 + H^2O = Az^2O + 2\,SO^4H^2$$

(Weber. Voyez. Lunge, *Ac Sulf et alcalis*, v. I 1re édition, p. 454). Weber formule ainsi :

$$Az^2O^3 + 2\,SO^2 + 2\,H^2O = Az^2O + 2\,SO^4H^2,$$

qui peut s'écrire :

$$2\,AzO(OH) + 2\,H.\,SO^3H = Az^2O + 2\,SO^4H^2 + H^2O.$$

Cette réaction donne *deux* fois la quantité de SO^4H^2 par unité d'acide nitreux considéré comme dans (*b*) (Voyez ci-dessous).

Weber recueille le gaz et trouve qu'il a la composition de l'oxyde nitreux, mais, dit Lunge, si au lieu d'eau on ajoute de l'acide sulfurique dilué, on trouve que le gaz est formé presque entièrement de bioxyde d'azote (*b*).

(*b*) $$2\,AzO^2H + SO^2 = 2\,AzO + SO^4H^2,$$

que l'on peut écrire comme ci-dessus :

$$2\,AzO(OH) + HSO^3H = 2\,AzO + SO^4H^2 + H^2O.$$

Dans les expériences du professeur Lunge sur l'influence de la vapeur d'eau sur les gaz nitreux (*Dingler's Polyt. J.*, vol. 243), l'acide sulfureux et le bioxyde d'azote et l'air étaient mélangés sur de l'acide sulfurique (D = 1,455) (55,6 °/0 de SO^4H^2). Le gaz nitreux ne fut pas réduit; ce qui est conforme au résultat obtenu en mélangeant l'acide sulfureux, le bioxyde d'azote, l'eau et l'air sur la cuve à mercure. Raschig formule :

d (1) $$Az(OH)^3 + HSO^3H = (OH)^2AzSO^3H + H^2O \text{ (2)}$$

d (2) $$Az(OH)^3 + (OH)^2HAzSO^3 = 2\,AzO + SO^4H^2 + 2\,H^2O$$

En additionnant on a :

d (3) $$2\,Az(OH^3) + HSO^3H = 2\,AzO + SO^4H^2 + 3\,H^2O.$$

C'est en somme l'équation (*b*) mais obtenue en deux phases *d* (1) et *d* (2).

Raschig dit que le dégagement du bioxyde d'azote en faisant passer du gaz sulfureux dans une solution de nitrite ou d'acide nitreux libre n'est pas due à la réduction de ce dernier mais résulte des deux réactions *d* (1) et *d* (2) ci-dessus.

Divers et Haga, d'un autre côté, ont montré qu'on ne connaît aucun fait expérimental prouvant l'existence du dihydroxylamine sulfonate, ni aucun de ses dérivés.

Si ce corps ne réagissait pas avec l'acide nitreux mais restait en solution, il se scindrait en :

d (4) $$2\,(OH)^2AzSO^3H = Az^2O + 2\,SO^4H^2 + H^2O,$$

qui fournirait les corps de la formule (*a*).

D'autre part si l'on faisait réagir l'acide sulfureux sur ce corps, on pourrait avoir l'acide hydroxylaminedisulfonique (voyez *e* (1) ci-dessus).

A la suite des travaux de Raschig on a pensé qu'on pouvait admettre dans ce cas — mais dans ce cas seulement — que 3 molécules de SO^2 étaient nécessaires pour établir la réaction avec une molécule d'acide nitreux.

(*c*) $$AzO^2H + 3\,SO^2 + 3\,H^2O = Az(SO^3H)^3 + 2\,H^2O,$$

---

(1) C'est le sulfite acide de sodium (Divers et Haga).

(2) Le composé $(OH)^2AzSO^3H$ est considéré comme monobasique. L'acide n'a cependant jamais été isolé. Divers et Haga ne croient pas à son existence (*Trans.* t. 77, p 432 (1900).) La basicité des composés $Az.(SO^3H)^3$; $HOAz\,(SO^3H)^2$ est établie d'après les recherches de ces chimistes. Le premier corps est connu par ses sels.

qu'on peut écrire :

$$(OH)AzO + 3HSO^3H = Az(SO^3H)^3 + 2H^2O.$$

Acide nitrilosulfonique

D'après de récentes recherches on a démontré que ce corps libre ou combiné n'est pas le produit principal de la réaction.

La réaction de Divers et Haga peut alors être formulée ainsi pour les acides libres de manière à pouvoir être comparée avec celle de Raschig *d* (1).

e (1) $$OHAzO + 2HSO^3H = HOAz(SO^3H)^2 + H^2O$$

Acide hydroximidosulfonique de Divers et Haga
Acide hydroxylaminedisulfonique de Raschig

Dans des conditions spéciales une autre réaction peut intervenir avec l'acide nitreux.

e (2) $$(OH)AzO + HOAz(SO^3H)^2 = Az^2O + 2SO^4H^2.$$

Si ces réactions *e* (1) et *e* (2) se passent dans les mêmes conditions que dans *d* (2), le résultat peut s'exprimer ainsi :

e (3) $$2(OH)AzO + 2HSO^3H = Az^2O + 2SO^4H^2 + H^2O.$$

C'est (*a*) obtenu en deux phases *e* (1) et *e* (2).

L'hydrolyse du produit de condensation : l'acide hydroximidosulfonique donnerait de l'acide hydroxamidosulfurique. On aurait alors :

e (4) $$HOAz(SO^3H)^2 + H^2O = HOAzHSO^3H + SO^4H^2.$$

La réaction du produit hydrolysé avec l'acide nitreux fournirait de l'acide sulfurique et du protoxyde d'azote.

e (5) $$(OH)AzO + HOAzHSO^3H = Az^2O + SO^4H^2 + H^2O,$$

Tandis que l'acide hydroximido lui-même donnerait le même produit, plus de l'acide sulfureux.

e (6) $$2HOAz(SO^3H)^2 + H^2O = Az^2O + 2SO^4H^2 + 2HSO^3H$$

Si les réactions *e* (1) et *e* (6) se passent dans les mêmes conditions, le résultat peut être exprimé comme il suit *e* (7) :

e (1) $$2(OH)AzO + 4HSO^3H = 2HOAz(SO^3H)^2 + 2H^2O$$

e (6) $$2HOAz(SO^3H)^2 + H^2O = Az^2O + 2SO^4H^2 + 2HSO^3H.$$

En additionnant on a :

e (7) $$2(OH)AzO + 2HSO^3H = Az^2O + 2SO^4H^2 + H^2O.$$

C'est l'équation (*a*) obtenue en deux phases *e* (1) et *e* (6).

Les équations ci-dessus étant données, il s'agit de décider s'il en est qui représentent les résultats de la réaction provenant du mélange de solutions diluées d'acide nitreux et d'acide sulfureux d'une teneur connue et ensuite de déterminer le changement d'acidité et la réduction des constituants acides après un intervalle de temps donné.

Si donc nous reprenons les équations ci-dessus et si nous les exprimons en solutions demi-normales nous aurons.

(*a*) 2 centimètres cubes de N/2 acide nitreux + 4 centimètres cubes de N/2 acide sulfureux = 11,2 cc. oxyde nitreux + 4 centimètres cubes de N/2 acide sulfurique.

Avec ces proportions nous devrions trouver :

1° Abaissement de l'acidité = acide nitreux réduit = 1/3 des acides ayant réagi :

2° Oxyde nitreux obtenu par 1 centimètre cube de N/2 acide nitreux réduit = 5,6 cc. oxyde nitreux obtenu par 1 centimètre cube de N/2 acide sulfureux oxydé = 2,8 cc.

Pareillement :

(*b*) 2 centimètres cubes de N/2 acide nitreux + 2 centimètres cubes de N/2 acide sulfureux = 22,4 centimètres cubes de gaz bioxyde d'azote + 2 centimètres cubes de N/2 acide sulfurique avec ces proportions nous devrions trouver :

1° Abaissement de l'acidité = acide nitreux réduit = 1/2 des acides ayant réagi.

Pareillement :

(*c*) Abaissement de l'acidité = 4 fois l'acide nitreux réduit = 4/7 des acides ayant réagi.

Pas de dégagement de gaz.

Pareillement :

(*d*) (1) 1 centimètre cube de N/2 acide nitreux + 2 centimètres cubes de N/2 acide sulfureux = 1 centimètre cube de N/2 $(OH)^2AzSO^3H$; et :

1° Abaissement de l'acidité = deux fois l'acide nitreux réduit = 2/3 des acides ayant réagi ;

2° Pas de dégagement de gaz ;

3° Pas d'acide sulfurique formé.

Pareillement :

(*d*) (3) exactement comme (*b*) (v. ci-dessus).

(*e*) (3) exactement comme (*a*) (v. ci-dessus).

TABLE I

Réaction des acides sulfureux et nitreux en solutions aqueuses a 15° C; sans excès de SO^2

Equation	Auteurs	Proportions moléculaires				Acides réagissants par 500 centimètres cubes de solution			Abaissement de l'acidité totale °/₀ des acides réagissants (non compris l'excès de SO^2)			
		Données de l'équation		Acides réagissants		(OH) AzO	HSO³H		Trouvé			Calculé
		Théorie		Trouvé								
		(OH) AzO	HSO³H	(OH) AzO	HSO³H	Pris N/2	Pris N/2	Excès trouvé	au moment du mélange	après 24 heures	après 48 heures	
						c. c.	c. c.	c. c.				
$a = e$ (3) 2(OH) AzO + 2 HSO³H = Az²O + 2 SO⁴H² + H²O	Weber (Voyez Lunge V, I) Edition (1) 454	1	1	»	»	»	»	»	»	»	»	33,3
$b = d$ (3) 2 (OH) AzO + HSO³H = 2 AzO + SO⁴H² + H²O	Berzelius	2	1	»	»	»	»	»	»	»	»	50
d (1) (OH)³ Az + HSO²H = (OH)² AzSO³H + H²O	Raschig	1	1	»	»	»	»	»	»	»	»	66
e (1) (OH) AzO + 2 HSO³H = OHAz (SO³H)² + H²O	Divers et Haga	1	2	»	»	»	»	»	»	»	»	60
Trouvé par expérience :												
1° solutions concentrées												
(1)	»	»	»	1	1,14	13,0	505,0	210,0	48,0	36,5	»	»
(2)	»	»	»	1	1,39	15,0	505,0	87,0	44,5	36,0	»	»
2° solution diluée :												
A	»	»	»	1	1,43	15,0	43,0	0,0	48,0	38,0	»	»
B	»	»	»	1	1,46	13,7	41,1	1,2	47,0	37,0	36,0	»
C	»	»	»	1	1,59	15,0	62,8	15,0	50,6	38,0	39,0	»
D	»	»	»	1	1,70	15,0	141,2	90,0	52,0	41,0	»	»
E	»	»	»	1	1,75	7,5	56,1	29,7	55,0	40,5	40,5	»
F	»	»	»	1	1,78	10,0	45,0	9,5	54,0	»	39,0	»

Remarques sur les méthodes employées dans les expériences ci-dessus :

1° *Solutions concentrées.* — Indicateur = Phénolphtaléine — Peroxyde hydrogène.

(1) Solutions mélangées dans le tube comme il a été dit. Volume environ 50 centimètres cubes. Après réaction mélange ramené à 500 centimètres cubes pour l'analyse. Résultats calculés pour 500 centimètres cubes de solution = résultats obtenus × 10. Gaz dégagé mesuré dans la burette

(2) Solutions mélangées dans un flacon de 500 centimètres cubes. Gaz non mesuré. Le reste comme ci-dessus.

2° *Solutions diluées.* — Indicateur phénolphtaléine. Peroxyde d'hydrogène.

A. C. 15 centimètres cubes de N/2 nitrite de sodium ajouté goutte à goutte à 400 centimètres cubes d'une solution d'acide sulfureux franchement préparée et contenant une quantité de SO^4H^2 équivalente au nitrite de sodium pris. Volume ramené à 500 centimètres cubes ; résultats calculés sur ce volume.

B. 13,7 c. c. de N/2 nitrite. Le reste comme ci dessus.

D. 15 c. c. de N/2 nitrite dilué à N/5, le reste comme ci-dessus.

E. 7,5 c. c. de N/2 nitrite dilué à N/10 ajouté à 900 centimètres cubes de solutiond'acide sulfureux contenant de l'acide chlorhydrique équivalent au nitrate pris. Volume total 1 000 centimètres cubes. Résultats calculés sur 500 centimètres cubes.

TABLE II

Réaction des acides sulfureux et nitreux en solutions aqueuses contenant un excès d'acide sulfureux à 15° C

Résultats calculés sur 500 centimètres cubes de solution

	Acides nitreux et sulfureux — Pris			Acides réagissants — Acides N/2			Acides réagissants — Proportions moléculaires		Produits de la réaction comptés en N/2 acide après mélange et avant le repos				
	(OH) AzO N/2	HSO^3H N/2	Excès de HSO^3H après mélange N/2	(OH) AzO	HSO^3H	Total	(OH) AzO	HSO^3H	$OHAz (SO^3H)^2$ égale deux fois le gain de l'acidité après repos e (1)	$OHAzH (SO^3H)$ essai par le sulfate de cuivre alcalin e (4)	SO^4H^2 calculé de l'acide nitreux (a)	Acide total égale deux fois l'acide nitreux réduit (a) et e (1)	Trouvé
1. Solution concentrée													
	c. c.	c. c.	c. c.	c. c.	c. c.	c. c							
(1)	130	505	210	130	295	425	1	1,14	40	absent	220	260	256
(2)	150	505	87	150	418	568	1	1,39	94	»	206	300	316
2. Solution diluée													
A.	15,0	43,0	0,0	15,0	43,0	58,0	1	1,43	12,0	»	18,0	30,0	30,1
B.	13,8	41,1	1,2	13,7	39,9	53,6	1	1,46	11,8	»	15,6	27,4 { (1) (2) (3)	28,4 28,4 28,4
C.	16,0	62,8	15,0	15,0	47,8	62,8	1	1,59	15,6	présent	18,0	30,0	31,0
D.	15,5	141,2	90,0	15,0	51,2	66,2	1	1,70	14,4	»	15,6	30,0	31,8
E.	7,0	56,1	29,7	7,5	26,4	33,9	1	1,75	9,8	absent	5,2	15,0	15,3
F.	10,0	45,0	9,5	10,0	35,5	45,5	1	1,77	13,65	»	6,35	20,0	21,0

	SO^2 compté en centimètres cubes N/2 c. c.				Gaz oxyde nitreux produit				Acide hydroximidosulfonique
	calculé en $OHAz (SO^3H)^2$ e (1)	calculé en SO^4H^2 (a)	Total	Trouvé	recueilli et mesuré	gaz dissous calculé approximativement	Total	Total calculé SO^4H^2 (a)	$OHAz (SO^3H)^2$ % de e (1)
1. Solution concentrée									
					c. c.	c. c.	c. c.		
(1)	80	220	300	295	170	390	560	620	15
(2)	188	206	394	418	non mesuré	»	»	577	31
2. Solution diluée									
A.	24,0	18,0	42,0	43,0	pas de gaz	»	»	50	40
B.	23,6	15,6	39,2	39,9	»	»	»	44	43
C.	31,2	14,4	45,6	47,8	»	»	»	40	52
D.	28,8	15,6	44,4	51,2	»	»	»	44	48
E.	19,6	5,2	24,8	26,4	»	»	»	15	65
F.	27,3	6,3	33,6	35,5	»	»	»	18	68

Remarques sur les méthodes employées dans les expériences ci-dessus :

Le sujet traité dans la table II est le même que celui de la table I, mais les résultats sont disposés différemment afin d'établir certaines comparaisons. Pour les remarques en général on consultera donc la table I.

(1) 28,4 est le titre résultant de l'emploi de la phénolphtaléine en présence du peroxyde, comme dans tous les autres essais insérés dans cette table.

(2) 28,4 de même mais sans peroxyde.

(3) 28,4 avec méthylorange en présence du peroxyde.

Expériences C. D. — L'hydrolyse doit intervenir pendant l'essai au sulfate de cuivre alcalin.

Réactions des acides sulfureux et nitreux en solutions aqueuses contenant un excès d'acide sulfureux a 15° C.

Si l'on considère les résultats consignés dans les tables I et II, on est conduit à cette conclusion que pas une des quatre équations (*a*) ; (*b*) ; *d* (1) ; *e* (1) ne peut par elle-même expliquer les faits observés ; les quantités mises en œuvre d'acide sulfureux n'étant dans aucun cas d'accord avec la théorie.

Il paraît évident donc que les choses se passent moins simplement qu'on ne le pense et qu'il importe de tabler non plus d'après une seule équation mais d'après l'ensemble de plusieurs équations.

On doit également supposer que des réactions secondaires interviennent pour modifier les corps qui ont tout d'abord pris naissance.

Des expériences ont montré qu'il en était ainsi et que les résultats obtenus pouvaient dans chaque cas être expliqués par la supposition que les réactions se passent d'après les trois équations suivantes et en second lieu que la rapidité des réactions dépend de l'état de concentration des acides à la température ordinaire de 15° C. Hypothèse I.

(*a*) Action directe produisant de l'oxyde nitreux et de l'acide sulfurique.

$$2\,(OH)AzO + 2\,HSO^3H = Az^2O + 2\,SO^4H^2 + H^2O$$

e (1) Action directe donnant des produits de condensation.

$$(OH)AzO + 2\,HSO^3H = OHAz(SO^3H)^2 + H^2O$$

e (4) Hydrolyse du produit de condensation.

$$OHAz(SO^3H)^2 + H^2O = OHAzHSO^3H + SO^4H^2.$$

Nous allons maintenant établir les motifs sur lesquels l'adoption de ces équations est basée.

Nous exprimerons les trois équations en équivalents d'acide demi-normal ; nous aurons alors :

(*a*) 2 centimètres cubes de N/2 acide nitreux + 4 centimètres cubes de N/2 acide sulfureux = 11,2 cc. d'oxyde nitreux + 4 centimètres cubes de N/2 acide sulfurique.

e (1) centimètre cube de N/2 acide nitreux + 4 centimètres cubes de N/2 acide sulfureux = 2 centimètres cubes de N/2 d'acide hydroximidosulfurique.

e (4) 2 centimètres cubes de N/2 acide hydroximido = 1 centimètre cube de N/2 acide hydroxamido + 2 centimètres cubes N/2 acide sulfurique.

Nous voyons donc :

(*a*) Que l'acide nitreux en réagissant directement forme de l'acide sulfurique.

e (1) Que l'acide nitreux en réagissant directement forme de l'acide hydroximido.

e (1) Que le gain de l'acidité par hydrolyse = 1/2 de l'acide hydroximido hydrolisé en acide hydroxamido = acide nitreux qui réagit d'après l'équation *e* (1).

Nous considérons que les résultats de ces expériences (Tables I et II) prouvent que ces conclusions sont parfaitement justifiées et que les équations sur lesquelles elles s'appuient apportent une explication claire des faits observés.

Si nous prenons B comme un exemple de la méthode à l'aide de laquelle les chiffres de la table II ont été obtenus nous avons (en comptant les acides et les corps formés comme il a été dit ci-dessus ; c'est-à-dire par centimètre cube de liqueur normale acide sans excès de SO^2) :

Acides réagissant pour 500 centimètres cubes de solution.

Acide sulfureux	39,9
» nitreux	13,7
Total	53,6

Acide nitreux réagissant.

Total pris	13,7
Réduit par SO^2 pour former de l'acide hydroximido = gain d'acidité	5,9 *e* (4)
Réagissant pour former de l'acide sulfurique (par différence)	7,8 (*a*)

Acidité de la solution immédiatement après le mélange.

Total pris		53,6
Trouvé en acide hydroximido 2 × 5,9	11,8	
Calculé comme SO^4H^2 2 × 7,8	15,6	
	27,4 = deux fois acide nitreux réduit 2 × 13,7 = 27,4 (*a*) *e* (1), 28,4 trouvé	
Abaissement de l'acidité	26,2	
Trouvé	25,2	

Acide sulfureux oxidisé.

En acide hydroximido = 4 × 5,9	23,6 *e* (1)
» sulfurique = 1 × 7,8	15,6 *a*
Total calculé	26,2
Trouvé	39,9

Rendement °/₀ en acide hydroximido.

Total à trouver d'après *e* (1) 27,4
Trouvé par l'hydrolyse *e* (4) 11,8

$$°/_0 = \frac{11{,}8 \times 100}{27{,}4} = \ldots\ldots\ldots\ldots\ 43{,}0$$

Estimation gravimétrique de l'acide hydroxamidosulfurique

Il était à désirer que l'on pût trouver une méthode gravimétrique simple s'appliquant aux divers acides du soufre et modifiée de telle façon qu'elle pût servir dans le cas qui nous occupe.

Voici la méthode adoptée :

Méthode « dite au chlorure de baryum ». Une partie aliquote de la solution hydrolysée (préparée par addition d'une solution demi normale de nitrite de sodium à une solution d'acide sulfureux contenant une quantité d'acide chlorhydrique équivalente à la quantité de nitrite employé, plus un léger excès) est exactement oxydée par une solution d'iode décinormale.

On ajoute 10 à 20 centimètres cubes d'une solution de chlorure d'ammonium à 10 °/₀ — pour fixer l'acide hydroxamido, ainsi que l'indiquent Divers et Haga (1900) — puis on additionne avec un excès de chlorure de baryum et d'une quantité d'eau suffisante pour porter le mélange à un volume donné.

Après la complète précipitation du sulfate de baryte (2 à 3 heures) une partie aliquote de la liqueur claire est prélevée pour le titrage de l'acide hydroxamido par oxydation avec un excès de brome.

Les deux poids de sulfate barytique et la quantité de la liqueur d'iode employée fournissent les données du calcul à effectuer

Ce procédé de dosage est connu sous le nom de « *méthode au chlorure de baryum* ».

Le résultat suivant rapporté à 100 centimètres cubes est la moyenne de deux essais concordants. La solution employée est celle marquée F dans la table II.

Méthode volumétrique

100 centimètres cubes de liqueur hydrolysée contienent			Méthode au $BaCl^2$
Soufre compté en acide sulfurique :			
Par réaction directe (*a*).	0,01016		
» hydrolyse *e* (4)	0,02184		
» SO^2 oxydisé	0,01528	0,0473	0,0456
Soufre compté en acide hydroxamido *e* (4)		0,0218	0,0232
Total		0,0691	0,0688
Compté en HSO^3H		0,0720	
Rendement théorique en acide hydroximido		°/₀ 68	°/₀ 72,5

Analyse qualitative des solutions

1° Pour les acides hydroximido et hydroxamido ;

2° Pour le gaz protoxyde d'azote.

1° *Acides hydroximido et hydroxamido.* — A la méthode décrite ci-dessus il convient d'ajouter la recherche qualitative de la présence des corps hydroxyazotisés décrite par Divers et Haga (*Trans. Chem. Soc.* 1889, v 55, p. 770 et 1900, v. 77, 687, 688) pour lesquels l'action réductrice de l'acide hydroxamido sur le sulfate de cuivre est différenciée de celle de l'hydroxylamine par le dégagement de gaz sulfureux avec le premier corps lorsque la solution est acidifiée par l'acide sulfurique.

A remarquer que l'acide hydroximido lui-même au-dessous de 100° n'a pas d'action réductrice sur le sulfate de cuivre tant que l'acide hydroxamido n'a pas été hydrolisé.

Dans les séries (1), (2), A, B, E, F, table II, on a constaté qu'il n'y avait eu aucune réduction ni en solution chaude, ni en solution froide si l'excès de soude caustique était ajouté à la solution froide de suite après le mélange et avant l'addition du sel de cuivre.

Mais si la solution est chauffée avant l'addition de l'alcali ; la réduction est très marquée.

Dans chaque cas où la réduction a lieu, l'addition de l'acide sulfurique et une élévation de température produisent un dégagement de gaz sulfureux, tandis que l'addition de cet acide dans la même solution ne donne lieu à aucun dégagement de gaz.

Remarque. — Ainsi que le recommande Divers et Haga avant de commencer l'essai, l'excès de gaz sulfureux a toujours été enlevé par un courant d'air.

Ces phénomènes indiquent la présence de l'acide hydroximidosulfurique et l'absence de l'acide hydroxamido dans les solutions récemment préparées.

L'apparition de ce dernier acide en chauffant l'acide liquide ou en laissant la liqueur au repos pendant une nuit avant l'addition d'alcali et de sulfate de cuivre est toujours accompagnée d'une augmentation d'acidité ; ce fait est attribué à l'hydrolyse de l'acide hydroximido.

Dans le cas des essais C, D, l'hydrolyse paraît avoir à peine commencé, mais nous ferons remarquer que cette recherche qualitative est plus probante pour constater l'absence que la présence de l'acide hydroxamido attendu que pendant l'essai une légère hydrolyse se produit.

En ce qui touche les différences de titres constatées après un repos de 24 heures, on a cherché à savoir si le rétablissement du titre ne serait pas dû à la réversion des acides sulfureux et nitreux.

Par addition de métaphénylènediamine il a été impossible de décéler la présence de l'acide nitreux.

Le changement d'acidité est indépendant de l'absence ou de la présence d'un excès d'acide sulfureux. En effet, si cet acide est en excès, les chiffres trouvés restent les mêmes pendant toute la durée de ce changement, tandis que les mêmes différences sont constatées si l'excès de gaz sulfureux est évité par l'emploi d'un grand excès d'acide nitreux ou bien s'il a été chassé de la solution par un courant d'air avant de soumettre la solution au repos.

Ces faits ressortent de l'essai *e* (*b*) et semblent se passer en solution diluée.

2° *Gaz protoxyde d'azote.* — Toutes les tentatives pour recueillir et mesurer le gaz oxyde nitreux indiqué dans l'équation (*a*) ont échoué pour les solutions diluées. La quantité de gaz — qui n'excède pas 4 à 5 centimètres cubes par 50 centimètres cubes de solution — est trop faible pour être chassée de la solution et mesurée sans risques de décomposition partielle des acides hydroxy présents (Divers et Haga *Trans. Chem. Soc.* 1900).

Si cependant les solutions d'acide sulfureux et d'acide nitreux sont employées dans un état de concentration plus élevé que celui des expériences A, F, table II, expériences (1) et (2), une partie du gaz protoxyde se dégage et avec quelques précautions peut être recueilli et mesuré.

On procède à cet essai en mélangeant les deux solutions dans un tube spécial muni à l'une de ses extrémités d'un tube de sortie capillaire et d'un bouchon rodé et à l'autre extrémité d'un tube d'entrée également capillaire plongeant dans le liquide à introduire.

Le tube éprouvette est d'abord rempli de l'un des liquides que l'on fait sortir de manière à faire entrer, sans risques d'introduction d'air, la seconde solution par l'autre extrémité. Il est évident que par cette manœuvre le volume du liquide entrant est égal au volume du liquide sortant. Les quantités respectives des deux liquides sont donc parfaitement connues.

On agite le tube-éprouvette et le gaz formé est recueilli dans une burette pour être analysé.

D'autre part, on reçoit dans un vase jaugé contenant de l'eau distillée le mélange des liquides pour être titré.

Les conditions d'expérimentation permettent ainsi d'étudier l'action réciproque des acides à l'abri de l'air. Les résultats ainsi obtenus sont les suivants pour deux essais types.

(1) Avec excès de gaz sulfureux.

SO^2 équivalent à.	62,5 N/2
SO^4H^2 équivalent	28,5 N/2

volume total 50 centimètres cubes. Temps 12 minutes, nitrite de sodium = 13 centimètres cubes, N/2 ajouté 0,2 cc. en une fois.

Observations. — La première addition de nitrite cause un dégagement de très petites bulles de gaz ; elles augmentent en nombre après chaque addition surtout au point d'admission du liquide. Le mouvement ascendant du liquide les dissout presque entièrement.

Lorsque 13 centimètres cubes de nitrite ont été ajoutés, le volume total du gaz produit = 2 centimètres cubes.

A la fin de l'expérience, le tube d'entrée du tube est fermé et l'éprouvette est agitée de manière à assurer un mélange intime. Le bouchon est ouvert pour permettre à la pression de s'équilibrer par échappement du liquide.

Le volume total du gaz ainsi obtenu = 17 centimètres cubes à 0°C ; 760 millimètres.

Essayé dans la burette à gaz, il donne les caractères du protoxyde d'azote sans traces de bioxyde.

A cause de la solubilité du protoxyde d'azote et de la contraction du mélange liquide pendant la réaction, le volume du gaz produit ne peut être apprécié très exactement.

L'essai précédent nous donne :

Volume à 0°,760 millimètre dissous dans le liquide	39 c. c.
» mesuré.	17 »
Total.	56 c. c

Volume calculé du protoxyde d'azote.

Par l'équation :

(*a*) = *e* (3) 13 × 5,6 = 72,8 centimètres cubes

e (1) néant

e (2) 14 × 5,6 = 72,8 centimètres cubes

2° *Avec excès d'acide nitreux.*

Dans un tube de 50 centimètres cubes :

10 centimètres cubes de N/2 nitrite de sodium.
10 » » acide sulfurique.
30 » d'eau
Acide sulfureux comme ci-dessus.
Temps, 5 minutes.

Observations. — Le volume total du gaz = 0,5 c. c. N'augmente pas par l'agitation et un repos de 2 heures.

Volume calculé :

(*a*) = *e* (3), 6 × 2,8 c. c. = 16,8 c. c. acide nitreux (qui doit rester entièrement dissous)

(*b*) 6 × 11,2 = 62,8 bioxyde d'azote

d (1) Pas de gaz

d (3), 6 × 11,2 c. c. = 67,2 c. c. de bioxyde d'azote

Les équations (*b*) et *d* (3) sont inadmissibles puisqu'elles exigent un dégagement de gaz.

Remarque. — Il est impossible de faire usage de solutions d'acide nitreux plus concentrées à cause de l'instabilité de ce corps en milieu aqueux.

Le fait qu'on n'a noté aucun dégagement de protoxyde d'azote lorsque les acides sulfureux et nitreux réagissent dans les conditions de l'expérience I décrite ci-dessus permet de supposer que l'absence de gaz est due à sa dissolution dans l'eau dont le volume était suffisant pour tout dissoudre.

Aucune preuve expérimentale ne peut être fournie à l'appui et nous sommes obligés de nous contenter d'une preuve indirecte basée sur les résultats gravimétriques.

Le dégagement du protoxyde d'azote n'est cependant pas douteux même avec des solutions plus concentrées ; il prend naissance au moment où la présence de l'acide hydroximodisulfurique peut être constatée dans la liqueur. Les résultats obtenus cadrent avec les équations (*a*); *e* (1) ; *e* (4).

Nous considérons le protoxyde d'azote et l'acide hydroximido dans les conditions où nous opérons comme les principaux produits résultant des équations (*a*) ; *e* (1) et nous pensons qu'il est logique d'employer les mêmes équations pour expliquer et le titrage et les résultats qualitatifs constatés lorsque les solutions sont trop diluées pour permettre qu'un des produits de la réaction — le protoxyde d'azote — puisse être identifié.

Après avoir ainsi exposé les motifs de notre croyance à savoir : que la réaction entre les acides sulfureux et nitreux en solution aqueuse (à la température ordinaire de 15° et dans limites de concentration précisées) se passe d'après les équations (*a*) *e* (1) et *e* (4) lorsqu'il y a excès de gaz sulfureux, nous allons expliquer maintenant brièvement les raisons qui nous font rejeter les autres équations posées comme hypothèses.

Hypothèse 2 — (*b*) *et d* (2). — Nous écartons (*b*) et *d* (2) pour le motif que dans aucun cas nous n'avons pu constater que le bioxyde d'azote est un des produits des réactions qui prennent naissance lorsque l'un des acides est présent dans les conditions où nous opérons.

Hypothèse 3 — *d* (1), *d* (4). — Nous considérons que *d* (1) conjointement avec *d* (4) est déterminé par ce fait que les proportions d'acides sulfureux et nitreux exigées théoriquement par la réaction *d* (1) :

$$(1\,HSO^3H : 1\,(OH)AzO)$$

ne sont pas celles trouvées expérimentalement :

$$(1{,}77\,HSO^3H : 1\,(OH)AzO)$$

et en outre que cette hypothèse n'explique pas la manière d'être des produits de la réaction vis-à-vis du sulfate de cuivre en présence d'un alcali *d* (4) exigeant l'hydrolyse de l'acide nitreux et de l'acide sulfurique et non celle d'un corps hydrazotisé.

Hypothèse 4 — *e* (1) ; *e* (2) ; *e* (4).

e (1) $(OH)AzO + 2\,HSO^3H = HOAz(SO^3H)^2 + H^2O$

e (2) $OHAzO + HOAz(SO^3H)^2 = Az^2O + 2\,SO^4H^2$

e (4) $HOAz(SO^3H)^2 + H^2O = HOAzHSO^3H + SO^4H^2$

Cette hypothèse donne à peu près l'explication des résultats observés ; il devient donc nécessaire d'établir les motifs qui nous l'ont fait rejeter.

En procédant d'après la méthode adoptée plus haut, nous pouvons calculer les résultats obtenus dans l'expérience B (Table II) par l'hypothèse 4, soit donc pour 500 centimètres cubes d'acides réagissant (en acide demi-normal).

Acide sulfureux	39,9
» nitreux	13,7
Total	53,6

Acide nitreux réagissant :

Total pris	13,70
Réduit par $SO^2\ \frac{39{,}9}{9}$	9,98 (1)
Réduit par l'acide hydroximido — par différence	3,72 (2)
Acide hydroximido produit = 2 fois l'acide nitreux réduit par le gaz sulfureux	19,93
Acide hydroximido oxidisé par l'acide nitreux = 2 fois la quantité d'acide nitreux réduit	7,44
Quantité d'acide hydroximido produit	12,52

$$\text{Pour centage : } \frac{12{,}52 \times 100}{19{,}96} = 62{,}7.$$

Acide sulfurique produit par oxydation de l'acide hydroximido = 4 × acide nitreux ainsi réduit	14,88 *e* (2)
Acidité de la solution immédiatement après mélange compté comme acide hydroximido	12,52
Acide sulfurique	14,88-27,4
Total des acides réagissant	53,6
Abaissement de l'acidité, calculé	26,2
» » trouvé	25,2

Gain de l'acidité après repos :

$$\text{Calculé} = \frac{1}{2} \text{ acide hydroximido } \frac{12{,}52}{2} = 6{,}26$$

On arriverait à des résultats semblables en appliquant le même calcul sur les expériences A, C, D, E, F (Table III).

On voit donc par ces résultats que l'hypothèse 4 comme l'hypothèse 1 donne une explication complète du titrage et des résultats obtenus à l'analyse qualitative.

Il devient donc nécessaire d'établir une comparaison entre ces deux hypothèses avant de rejeter l'une ou l'autre.

Dans ce but nous devons examiner comment les suppositions faites sont d'accord avec les faits.

Si nous considérons l'hypothèse 1, nous voyons :

1° Que (*a*) et *e* (1) représentent concurremment les réactions principales entre les acides sulfureux et nitreux;

2° Que la réaction secondaire entre le protoxyde d'azote et l'acide hydroximidosulfurique se réduit à un minimum dans les conditions où l'on opère ; c'est-à-dire, addition lente d'un nitrite alcalin à un équivalent d'acide sulfurique en présence d'un excès d'acide sulfureux.

Nous considérons que l'exactitude de (1) (V. ci-dessus) est appuyée par les résultats consignés dans la table II où le rendement de l'acide hydroximido est — pour la même dilution à 15°C. — le même (40 °/₀) entre les limites extrêmes de l'expérience A lorsque la réaction s'achève sans excès de gaz sulfureux ou antydride azoteux ; ou bien lorsque le rendement s'élève (48 °/₀) mais avec un grand excès de gaz sulfureux.

En ce qui touche (2) nous montrerons plus loin que la réaction entre l'acide nitreux et l'acide hydroximidosulfurique a lieu si lentement en présence d'un excès d'acide nitreux que la possibilité d'une semblable réaction dans ces conditions — excès d'acide sulfureux à la fin — doit être écartée.

Si nous considérons l'hypothèse 4, nous voyons que la vitesse de réaction secondaire *e* (2) est comparable à celle de la réaction principale *e* (1) même dans des conditions favorables à ce dernier cas ; c'est-à-dire avec excès de gaz sulfureux.

Nous avons trouvé que cette dernière supposition n'est nullement justifiée par les faits.

Alors une solution d'acide hydroximido fut préparée avec soin par addition de nitrite de sodium à une solution d'acide sulfureux contenant une quantité d'acide sulfurique équivalente au nitrite employé.

L'essai quantitatif et qualitatif a montré que pour 500 centimètres cubes de la solution on avait :

Trouvé	5,90	
Acide total équivalent à	30,1 de N/2 acide	Pas de peroxyde d'hydrogène
Acide hydroximido	12,0	Indicateur phénolphtaléine
Acide sulfurique par différence	18,1	
Acide hydroximido	néant	
» sulfureux	»	
» nitreux	»	

Pour la rapidité de la réaction *e* (2) :

$$(OH)AzO + HOAz(SO^3H)^2 = Az^2O + 2\,SO^4H^2$$

$$1 \text{ c. c. } N/2 + 2\,N/2 = 4 \text{ c. c. } N/2$$

Gain de l'acidité = 1/2 acide hydroximido constaté. Nous ajoutons :

A 50 centimètres cubes de la solution, 50 centimètres cubes d'eau, 1 centimètre cube de N/2 acide sulfurique + 1 centimètre cube N/2 nitrite de sodium.

Acide total compté en acide N/2 :

Acide hydroximido	1,20	
» sulfurique	1,81	
» nitreux	1,00	
Total	4,01	
1 minute après le mélange, on trouve	4,00	Pas de peroxyde d'hydrogène
Calculé pour *e* (2)	4,60	Indicateur phénolphtaléine

A 50 centimètres cubes de la solution on ajoute 98 centimètres cubes d'eau, 1 centimètre cube N/2 acide sulfurique, puis 1 centimètre cube N/2 nitrite de sodium. — Volume total = 150 centimètres cubes.

2 minutes après le mélange, 2 centimètres cubes de la solution additionnée d'iodure de potassium donne la réaction de l'iode.

67 minutes après le mélange, 2 centimètres cubes de la solution — réaction de l'iode.

70 minutes après, 2 centimètres cubes de la solution essayée avec le métaphénylènediamine donne très nettement la réaction des nitrites.

72 minutes après le mélange, 144 centimètres cubes exigent 4,25 de N/2 de soude (Phénol-phtaléine, pas de peroxyde) = 4,43 pour 150 centimètres cnbes. — Acides = 4,01. Gain = 0,42 dû à l'action de l'acide nitreux + hydrolyse.

Une expérience à blanc faite avec 1 centimètre cube de N/2 acide nitreux accuse dans le même temps une perte d'acidité de 0,05 dont le gain total = 0, 47.

TABLE III. — ENSEMBLE DES RÉSULTATS A B C D E F. HYPOTHÈSE 4. RÉSULTATS ÉNABLIS EN N/2 PAR 500 CENTIMÈTRES CUBES

Hypothèse 4 e (1), e (2), e (4)	A		B		C		D		E		F	
	Trouvé	Calculé	Trouvé	Calculé	Trouvé	Calculé	Trouvé	Calculé	Trouvé	Calculé	Trouvé	Calculé
Acidité totale	30,1	30,0	28,4	27,4	31,0	30,0	31,8	30,0	15,3	15,0	21,0	20,0
Acide hydroximido :												
Total produit par e (1)	»	21,5	»	19,9	»	23,9	»	25,6	»	13,2	»	17,7
Détruit par e (2)	»	8,5	»	7,4	»	6,1	»	4,4	»	1,8	»	2,3
Produit net e (4)	12,0	13,0	11,8	12,5	15,6	17,8	14,4	21,2	9,8	11,4	13,7	15,4
Total produit ; net °/₀	»	60,51	»	63,0	»	74,5	»	83,0	»	86,5	»	87,0
Hypothèse 1-comparaison : Produit °/₀ du total que l'on obtiendrait si (a) = 0	»	40,0 (1)	»	43,0	»	52,0	»	48,0	»	65,0	»	68,0

(1) On a déjà vu par l'exemple donné à la table II que les pourcentages de l'acide hydroximido produit sont calculés du total que l'on devrait obtenir et de celui trouvé du gain de l'acidité après hydrolyse. Dans la table III, d'autre part, on a supposé théoriquement que tout l'acide sulfureux a réagi pour donner de l'acide hydroximido et que ce dernier a réagi en partie avec l'acide nitreux dissous.

TABLE IV

Conditions	Intervalle de temps après le mélange et avant le titrage	Acides pris par 500 centimètres cubes					Acidité totale après réaction	Abaissement °/₀ de l'acide sur le total des acides					Observations sur le mélange des solutions
					Proportions moléculaires				Calculé pour l'équation				
		HSO^3H N/2	(OH)AzO N/2	Total n° 2	HSO^3H	(OH)AzO		Trouvé	$a = e$ (3) 2 HSO^3H : 2 (OH)AzO 1 : 1	$b = d$ (3) HSO^3H : 2 (OH)AzO 1 : 2	d (1) HSO^3H : (OH)AzO 1 : 1	e (1) 2 HSO^3H : (OH)AzO 2 : 1	
Présence du peroxyde pendant le mélange.													
Peroxyde (10 vols.) 20 c. c.	2 min.	»	20	20	»	»	20,0	0,0	»	»	»	»	Odeur nitreuse.
	10 »						19,9	0,5	»	»	»	»	Nitrite présent.
	20 »						20,0	0,0	»	»	»	»	» absent, pas d'odeur.
Peroxyde 10 v. 12,5 c. c.	5 »	12,5	10	12,5	»	»	22.3	0,9	»	»	»	»	» présente.
	10 »						22,3	0,0	»	»	»	»	» »

Peroxyde absent pendant le mélange.	N[os]													
A. SO² absent	0	2 » 15 h.	absent	20	20	»	»	19,0 19,5	5,0 2,5	» »	» »	» »	» »	Odeur nitreuse. Nitrite présente. Odeur nitreuse.
B. SO² en excès à la fin de l'expérience	1	1 min.	36	6	42	3	1	30,8	27,0	14,3	14,3	28,6	43,0	Pas de gaz.
	2	1 »	60	10	70	3	1	50,0	28,5	14,3	14,3	28,6	43,0	»
	3	2 » 55 »	71,5	12	83,5	3	1	59,5 60,0	29,0 28,0	14,3	14,3	28,6	43,0	»
	4	3 » 49 h. 3 sem.	20	5	25	2	1	15,7 17,8 »	37,0 29,0 »	20,0	20,0	40,0	60,0	» Réduction du sulfate de cuivre alcalin.
	5	3 min. 50 h. 3 sem.	40,4	10,2	50,6	2	1	31,8 36,1 »	37,0 28,5 »	20,0	20,0	40,0	60,0	Pas de gaz. Sulfate de cuivre réduit.
	6	1 min.	413	96	509	2	1	367	28,0	19,0	19,0	38,0	56,5	Dégagement de gaz.
	7	1 »	364	119	483	1,5	1	304	37,0	24,4	24,4	48,8	56,5	» »
C. SO² et acide nitreux à peu près neutralisé à la fin de l'expérience	8	5 » 44 h.	32	14	46	1,1	1	27,2 33,7	41,0 27,0	30,0	30,0	60,0	52,0	Nitrite en excès. Pas d'odeur. Nitreuse.
	9	5 min. 45 » 46 h.	55	23,5 (3)	78,6	1,1	1	57,2 48,7 50,2	27,0 38,0 36,0	30,4	30,4	60,8	52,5	Nitrite en excès. Légère odeur. » absent. Pas d'odeur.
	10	2 min. 1 h. 2 » 46 »	27,6	13,8	41,4	1	1	26,1 27,1 27,1 27,6	27,0 38,0 36,0 37,0	33,3	33,3	66,8	50,5	Nitrite en excès. Légère odeur. Trace de nitrite. Légère odeur.
	11	7 min. 50 » 46 h.	27,6	13,8 (3)	41,4	1	1	26,6 26,8 28,6	36,0 35,0 31,0	33,3	33,3	66,6	50,0	Nitrite en excès. Légère odeur.
	12	18 »	29,8	15	44,8	1	1	31,3	30,0	33,3	33,3	66,6	50,0	—
	13	1 min.	30	15	45,6	1	1	28,7	36,0	33,3	33,3	66,6	50,0	—
	14	4 » 15 h.	71,5	35,8	107,3	1	1	68,8 73,3	36,0 31,5	33.3	33,3	66,6	50,0	Pas de gaz. Légère odeur.
D. Excès d'acide nitreux à la fin de l'expérience	15	2 min. 40 » 70 »	20 (1)	20	40	1	2	31,0 29,5 30,5	22,5 26,0 24,0	25,0	50,0	50,0	37,5	Pas de gaz. Légère odeur.
	16	2 »	20 (2)	20	40	1	2	29,5	26,0	25,0	50,0	50,0	37,5	—
	17	2 » 18 h.	18	30	48	1	3,3	39,5 39,5	17,7 17,7	18,8	37,5	37,5	28,0	—
	18	1 min.	15 (2)	30	44	1	4	37,0	17,8	16,7	33,3	33,3	25,0	--

Nota. — Tous les titrages sont faits à froid avec addition de peroxyde. Indicateur = Phénolphtaléine. Nitrite de sodium versé dans solution d'acide sulfureux — Acide sulfurique en quantité équivalente au nitrite.

(1) Comme il vient d'être spécifié ci-dessus.

(2) Acide sulfureux versé dans solution d'acide nitreux obtenu par mélange de solution de nitrite sodium et d'acide sulfurique.

(3) SO^4H^2 est remplacé par HCl de force équivalente.

50 centimètres cubes de la solution originale laissée au repos 77 minutes ont donné un gain d'acidité de 0,17 dû à l'hydrolyse seule = 28 °/₀ du total (calcul théorique *e* (4).)

Nous en concluons que l'action de l'acide nitreux sur l'acide hydroximido est assez lente pour ne modifier en rien les produits de la réaction dans les conditions où l'on opère (hypothèse 4).

Pour décider si l'acide nitreux réagit sur l'acide hydroxamidosulfurique nous avons procédé à un essai semblable mais après hydrolyse complète.

Cette solution contenait par 500 centimètres cubes :

Acide total	36,0	Phénolphtaléine à froid
Acide hydroxyamidosulfurique	6,0	Pas de peroxyde d'hydrogène
Acide sulfurique par différence	30,0	

La théorie indique :

$$e\,(2)\qquad (OH)AzO + HOAzH(SO^3H) = Az^2O + SO^4H^2 + H^2O$$

$$1\ c.\ c.\ N/2 + 1\ c.\ c.\ N/2 = 2\ c.\ c.\ N/2$$

Pas de gain d'acidité

A 50 centimètres cubes de la solution nous ajoutons 50 centimètres cubes d'eau, 1 centimètre cube de N/2 acide sulfurique, 1 centimètre cube N/2 nitrite de sodium.

Acidité totale :

Acide hydroxamido	0,60
» sulfurique	3,00
» nitreux	1,00
Total	4,60
1 minute après, on trouve	4,55

A 50 centimètres cubes de la solution on ajoute 0,6 de N/2 d'acide sulfurique; 0,6 de nitrite de sodium (c'est à-dire la quantité exactement nécessaire d'acide nitreux pour détruire l'acide hydroxamido).

Une minute après le mélange :

Pas d'acide nitreux par métaphénylène
» » par iodure de potassium
» sulfureux par l'essai à l'iode
» hydroxamido ou hydroximido par l'essai au sulfate de cuivre + alcali.

Non mélangées les solutions d'acides nitreux et hydroxamido donnaient respectivement les réactions qualitatives dont il vient d'être fait mention.

Nous concluons donc que l'acide hydroxyamido est très rapidement détruit par l'acide nitreux dilué et que l'équation *e* (5) peut s'appliquer s'il n'y a pas eu hydrolyse de l'acide hydroximido.

Le fait que l'hydrolyse a lieu lentement même en solution diluée (28 °/₀ seulement en 77 minutes) paraît régler l'équation *e* (4) et *e* (5) c'est-à-dire comme n'ayant pas lieu d'une façon appréciable dans les limites de temps établies à la table II ; nous considérons que nous sommes donc autorisés, par ces motifs, à adopter plutôt l'hypothèse 4 que l'hypothèse 1. Nous concluons donc que :

Lorsque l'acide sulfureux et l'acide nitreux réagissent en solution aqueuse (à 15° C.) et dans les limites de concentration données dans la table II en présence d'un excès de gaz sulfureux, les réactions se passent d'après les 3 équations suivantes :

$$(a)\qquad 2\,(OH)AzO + 2\,HSO^3H = Az^2O + 2\,SO^4H^2 + H^2O$$

$$e\,(1)\qquad OHAzO + 2\,HSO^3H = OHAz(SO^3H)^2 + H^2O$$

$$e\,(4)\qquad OHAz(SO^3H)^2 + H^2O = OHAzH(SO^3H) + SO^4H^2$$

La réaction (*a*) est favorisée par la concentration ; (*e*) pour la dilution des acides.

Nous avons fait remarquer plus haut que *a* = *e* (1) ; que *e* (4) = *e* (7).

2° *Réaction de l'acide sulfureux et de l'acide nitreux en solutions aqueuses diluées contenant un excès d'acide nitreux.*

L'instabilité de l'acide nitreux en solution aqueuse et la difficulté de déterminer l'exacte proportion des acides réagissant lorsque l'un des acides est en excès rend, à notre avis, impossible l'obtention de faits expérimentaux propres à établir une équation ou même plusieurs équations explicatives des résultats obtenus (Table IV).

Nous demandons cependant à expliquer les faits suivants concernant les réactions observées dans les conditions suivantes :

1° Que le bioxyde d'azote n'est jamais un produit de la réaction même lorsque la concentration des acides réagissant = 100 centimètres cubes de N/2 acide nitreux et 60 centimètres cubes de N/2 acide sulfureux par 500 centimètres cubes de solution.

2° Que les résultats du titrage sont approximativement ceux exigés par les équations (*a*) ou *e* (3) et qu'ils peuvent être parfaitement expliqués en supposant que les réactions se passent d'après l'une ou l'autre de ces équations.

Nous avons déjà montré que *e* (3) est équivalent à *e* (1), *e* (2) lorsque *e* (2) est supposé marcher avec une vitesse au moins aussi grande que *e* (1).

Nous avons donc à notre disposition deux hypothèses également applicables pour expliquer les résultats observés, c'est-à-dire que (*a*) où *e* (1), *e* (2) équivalent à *e* (3).

3° *Réaction des acides sulfureux et nitreux en solutions aqueuses à la température ordinaire dans des conditions égales à celles qu'on doit supposer dans l'essai des gaz échappés des chambres de plomb.*

Les expériences rapportées à la table IV sont disposées de manière à montrer les erreurs possibles qui peuvent se produire dans les essais touchant les gaz échappés pendant la fabrication de l'acide sulfurique lorsque l'acide sulfureux et l'acide nitreux sont placés dans des conditions favorables pour réagir en solutions aqueuses sans excès d'alcali ou d'eau oxygénée.

Ces conditions se retrouvent lorsqu'on fait le titrage des solutions contenant un nitrite et un sulfite en présence d'un excès d'alcali.

Dans cette même table — afin de pouvoir établir une comparaison — nous avons noté des expériences faites en présence de peroxyde d'hydrogène et dans lesquelles on ne trouve pas de perte de titre.

Les quantités d'acides sulfureux et nitreux sont celles qu'on doit prendre dans la pratique (13 centimètres cubes d'alcali N/2 sont approximativement équivalents à 4 grains d'acide sulfurique) ; elles correspondent également au travail normal ou anormal des chambres de plomb.

On doit faire remarquer que l'abaissement de l'acidité, constatée et calculée comme pourcentage sur le chiffre total des acides mis en œuvre, est dans beaucoup de cas bien moins marqué qu'il ne devrait être si l'excès de l'un ou de l'autre acide avait été estimé et déduit.

Cependant, même en ne tenant pas compte de cette correction, les résultats sont frappants ; ils montrent que lorsque les solutions d'acides sulfureux et nitreux sont mélangées :

1° La quantité d'acide retrouvée par titrage est dans chaque cas moins élevée que la somme des acidités des constituants ; que l'on procède de suite au titrage ou bien après plusieurs jours d'intervalle.

2° Lorsque l'acide sulfureux est en excès à la fin d'une expérience, l'abaissement de l'acidité atteint son maximum au moment du mélange ; mais elle se relève lentement par le repos.

3° Dans ces conditions il n'y a aucun dégagement de bioxyde d'azote.

Si ce gaz avait pris naissance on en aurait été averti par l'odeur nitreuse pendant le titrage et l'agitation de la solution ; il eût été difficile que ce fait échappât à l'attention.

La table donne une intéressante confirmation des équations (*a*), *e* (1), *e* (4), dont il a été question plus haut, lorsque les conditions du titrage avaient été mieux observées.

Les équations (*a*), *e* (1) sont applicables lorsque l'acide sulfureux est en excès ; mais si c'est l'acide nitreux, ce sont les équations (*a*) et *e* (3) qui interviennent

La preuve est donnée pour l'équation *e* (4) par le gain d'acidité observé dans les expériences 4 et 5 en laissant au préalable les solutions au repos. Ces deux solutions réduisaient la solution alcaline de sulfate de cuivre après trois semaines ; aussi furent-elles mises de côté.

4° *Réactions de l'acide sulfureux et du nitrite de sodium en solution aqueuse diluée à la température ordinaire de* 15°C.

Les expériences ont généralement confirmé les conclusions posées ci-dessus.

5° *Réaction des sulfites alcalins et des nitrites en solutions aqueuses diluées à* 150° C.

Ces nouvelles expériences ont été instituées pour rechercher les probabilités d'une curieuse réaction indiquée par Claus et Raschig ; nous voulons parler de l'action du bisulfite de sodium sur le nitrite de sodium.

Raschig formule ainsi cette réaction :

(1) $$NaAzO^2 + 3\,NaHSO^3 = NaOH + OHAz(SO^3Na)^2$$

hydroxylaminedisulfonate de sodium (Raschig) ou hydroxamidosulfate de sodium (Divers et Haga). Il est clair que la soude caustique, mise en liberté dans la réaction, donnera un sulfite neutre de sodium, de sorte que finalement on aura :

(2) $$NaAzO^2 + 3\,NaHSO^3 = Na^2SO^3 + OHAz(SO^3Na)^2 + H^2O$$

Divers et Haga trouvent que lorsque le sulfite acide de sodium (leur pyrosulfite) est laissé en vase clos pendant longtemps, en solution avec un excès de nitrite, environ 1/3 du sulfite reste inactif et se convertit en sel normal, séparable des sels sulfazotisés par précipitation avec du chlorure de baryum, en présence de chlorure d'ammonium. On aurait ainsi l'équation suivante :

$$2\,NaAzO^2 + 3\,Na^2S^2O^5 + H^2O = 2\,Na^2HAzS^2O^7 + 2\,Na^2SO^3$$

Les phases étant :

$$2\,NaAzO^2 + Na^2S^2O^5 + H^2O = 2\,HAzO^2 + 2\,Na^2SO^3$$
$$2\,HAzO^2 + 2\,Na^2S^2O^5 = 2\,Na^2HAzS^2O^7$$

Ils font remarquer que le même sel sulfazotisé se forme lorsque le sulfite normal et le carbonate acide d'un alcali réagissent sur un nitrite ; le carbonate acide forme du sulfite acide et de l'acide nitreux est mis en liberté.

Divers et Haga contestent également les observations de Claus et Raschig touchant l'état alcalin de la liqueur ; ils montrent que ce fait se passe lorsqu'on emploie le tournesol comme indicateur, reconnu incertain lorsqu'il s'agit des sulfites.

Ils font du reste cette remarque significative « que l'addition d'un excès de chlorure de baryum fait disparaître l'alcalinité ».

La méthode employée dans les expériences 1 et 2 (table V) est la même que celle qui est usitée lorsqu'il s'agit des acides libres.

TABLE V. — Réaction d'un sulfite et d'un nitrite en solution aqueuse diluée (15° C)

Réaction comptée en liqueur acide = 500 c. c.						Trouvé après réaction compté en liqueur N/2 acide = 500 c. c.			Proportions réagissantes pour former du disulfonate HOAz $(SO^3Na)^2$			
									Trouvé compté en acide N/2		Proportions moléculaires	
Numéro des expériences	$NaAzO^2$	$NaHSO^3$	$NaHCO^3$	Acidité	Intervalle de temps après mélange et avant titrage	$NaAzO^2$	$NaHSO^3$ Na^2SO^3	Acidité	$NaAzO^2 = \frac{1}{3}$ abaissements de l'acidité	$NaSO^3$ = abaissements du sulfite	$NaAzO^2$ 1	$NaHSO^3$ 2
	c. c.	c. c.		c. c.				c. c				
1	3,97	11,90	»	11,90	15 minutes	»	»	10,2	»	»	»	»
					16 heures	»	»	4,5				
					20 »	trace	»	3,7				
					40 »	»	»	6,4				
2	10,00	10,25	»	10,25	5 minutes	»	»	8,85	»	»	»	»
					25 »	»	»	7,50				
					3 heures	»	»	4,30				
					21 »	trace	»	0,00				
3	15	45,50	»	»	5 minutes	»	»	37,5	2,7	»	1	2,17
					1 jour	»	»	14,8	10,2	»		
					2 »	présent	21,0	11,7	11,3	24,5		
					5 »	»	»	5,5	13,3	»		
»	»	»	»	»	10 »	traces	18,0	5,5	13,5	27,5	1	2,04
»	»	»	»	»	16 »	absent	Hydroximidosulfate présent ; hydroxamidosulfate absent par essai au sulfate de cuivre.					
»	»	»	»	»	1 »	présent	−19,0	11,5	»	»	»	»
					10 »	»	−27,0	14,5	29,2	29,2	1	2,07
					16 »	(1) présent	Hydroximidosulfate présent. Hydroxamidosulfate absent par essai de sulfate cuivrique.					

Le bisulfite alcalin était dans chaque cas préparé au moment de l'essai, en mélangeant, en proportions convenables, une solution N/2 de soude caustique et une solution fraîchement préparée d'acide sulfureux dans un flacon gradué bouché à l'émeri. Puis on additionnait ce bisulfite avec du nitrite alcalin et le mélange était amené à un volume donné avec de l'eau distillée.

Une portion aliquote était prélevée de temps à autre, afin de doser l'acidité totale au moyen de la phénolphtaléine en présence du peroxyde d'hydrogène.

Dans ces expériences, il n'a pas été fait usage d'eau bouillie et l'air n'a pas été chassé du flacon pendant les périodes de repos.

Dans le cas des expériences 3 et 4, les dispositions étaient prises pour exclure l'air avec le plus grand soin au moyen de l'eau bouillie.

D'autres fois, on avait soin de tenir les flacons bouchés à l'émeri complètement pleins et de ne les ouvrir que juste au moment du titrage.

Les résultats obtenus sont insérés dans la table V.

Les conclusions que l'on en peut tirer sont absolument conformes à celles de Divers et Haga.

En ce qui touche leur conclusion sur la question générale de l'acidité des gaz fournie par le mélange des sulfites et des nitrites en contact avec un absorbant alcalin, il est à noter que les réactions, même dans des conditions favorables, se passent lentement.

Ainsi, dans l'essai 1, la réaction a rarement commencé avant 15 minutes, après que le mélange avait été fait ; et elle n'était pas complète, même après 40 heures.

Dans un essai avec l'aspirateur à soufflet, en employant la soude caustique comme absorbant, la réaction n'aurait pas donné lieu à une erreur sérieuse, mais en 24 heures la réaction a le temps de s'achever lorsqu'il se trouve assez d'acide sulfureux pour surpasser le pouvoir oxydant de l'eau

(1) Air présent.

Note. — Si l'on mélange le sulfite neutre au nitrite avec ou sans addition d'alcali les résultats du titrage restent les mêmes ; ou du moins les différences observées sont faibles pour un temps variant de 4 minutes à 21 heures ; (confirmé par Divers et Haga).

oxygénée existant dans le premier tube absorbant. Lorsque le carbonate de sodium est l'absorbant, la formation du carbonate acide pendant le temps que dure l'essai peut très bien favoriser la réaction de Divers et Haga. Avec de l'alcali normal en excès, une telle réaction ne peut avoir lieu.

Indicateurs

Au sujet des indicateurs, il paraît utile, si l'on emploie l'eau oxygénée, d'éviter l'usage du méthylorange, à moins cependant que les précautions spéciales indiquées plus haut (oxydation complète de l'acide nitreux avant le titrage) n'aient été observées.

Si au méthylorange on substitue la phénolphtaléine, il suffit de chauffer la solution pour chasser l'acide carbonique et en observant les mêmes précautions que ci-dessus à propos de l'oxydation complète de l'acide nitreux.

A part cet inconvénient, la phénolphtaléine est un indicateur excellent.

Travaux sur les essais

Analyse quantitative. — Les essais comparatifs suivants ont été exécutés en prenant toutes les précautions possibles pour en assurer la parfaite exactitude. Le point spécial à étudier était celui-ci : établir une comparaison entre les procédés d'absorption des gaz sortant des chambres de plomb et traversant des récipients en verre, afin d'éliminer les causes d'erreurs dues à l'emploi des aspirateurs à soufflet.

Les recherches furent tout d'abord dirigées en vue de préciser l'efficacité des divers absorbants et elles nous furent facilitées grâce à la libéralité du Dr Messel de la maison Messel, Chapmann et Cie (Usine de Silvertown).

Les gaz barbottaient dans les solutions à l'aide d'un tube en verre dont le diamètre intérieur était de 1 millimètre. On mettait en œuvre plusieurs récipients absorbants. Le titrage était fait simultanément avec deux indicateurs : le méthylorange et la phénolphtaléine, et, à l'exception d'un seul essai, chaque récipient était séparément titré.

Lorsque les absorbants alcalins étaient employés, une quantité d'acide équivalente était toujours ajoutée après cessation de l'aspiration ; dans ces conditions, la solution restait toujours *acide* et elle n'était amenée à son point exact de neutralité qu'après un repos d'une heure, afin d'assurer la complète oxydation de l'acide nitreux.

Remarque. — Si le peroxyde d'hydrogène n'a pas été employé comme liquide absorbant, on doit l'ajouter une heure avant le titrage.

Les résultats obtenus sont inscrits dans les tables VI et VII. On pourra remarquer, de suite, que l'eau seule est un absorbant tout à fait insuffisant.

TABLE VI

Absorbants employés	Aspirateur			Flacons absorbants					
				A		B		C	
	Volume d'eau écoulé pied cube	Temps-heures	Vitesse de l'écoulement pied cube par heure	soude caustique N/2	peroxyde 10 vol.	soude caustique N/2	peroxyde 10 vol.	soude caustique N/2	peroxyde 10 vol.
Peroxyde présent :				c. c.	c. c.	c. c.	c. c.	c. c.	c. c.
Essais simultanés nº 1									
(1) Eau	0,71	1,58	0,45	»	10	»	5,0	»	5,0
(2) Soude.	0,30	1,75	0,46	10	10	2	5,0	2,0	5,0
Essais simultanés nº 2									
(1) Eau . . . . . / (2) Soude.	0,75	1,17	0,64	15,0	15,0	5,0	5,0	5,0	5,0
En présence de NaOH									
Essais simultanés.									
(1) Eau	0,75	1,83	0,41	15,0	»	5,0	»	5,0	»
(2) Peroxyde. . . .		1,92	0,39	15,0	15,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Eau :									
Essais simultanés nº 1									
(1) Eau	0,75	1,42	0,53	»	»	»	»	»	25,0
(2) Peroxyde . . .		1,50	0,50	»	15,0	»	5,0	»	5,0
Essais simultanés nº 2									
(1) Eau	0,75	1,00	0,75	»	»	»	»	»	15,0
(2) Peroxyde . . .				»	15,0	»	5,0	»	5,0
Vitesse de l'écoulement.									
Peroxyde d'hydrogène présent.									
Essais simultanés.									
Lent	0,40	0,40	1,00	»	12,5	»	5,0	»	5,0
Rapide.	1,07		2,67	»	12,5	»	5,0	»	5,0

TABLE VI (*Suite*). — Acidité totale

Absorbants employés	Comptée en grains de SO^3 par pied cube					Acidité totale °/₀			Remarques
	A	B	C	Total	Aspirateur à soufflet eau et peroxyde	A	B	C	
Peroxyde présent : Essais simultanés 1									Essai 1. Récipient A. Flacons de Woolff. Tube de barbottage très fin.
(1) Eau.	(*a*) 2,00	0,04	0,04	2,08	»	»	»	»	Essai 1. Récipient B Flacon barbotteur. Tube finissant en pomme d'arrosoir ; trous 1 millimètre de diamètre.
	(*b*) 1,95	0,04	0,02	2,01	»	97,0	2,0	1,0	
(2) Soude caustique.	(*a*) 2,66	»	»	»	»	»	»	»	
		0,27					11,3		
	(*b*) 2,12			2,39	»	88,7			Essai 1. Récipient C. Boules de Mitscherlich.
Essais simultanés 2 :									Essai 2. Récipient A. Cylindrique 250 centimètres cubes gradué. Tube de barbottage en pointe très fine.
(1) Eau.	(*b*) 1,32	0,06	0,03	1,41	»	93,6	4,3	2,1	
	(*c*) 1,32	»	»	»	»	»	»	»	
(2) Soude caustique.	(*b*) 1,51	0,08	0,06	1,65	»	91,5	4,9	3,6	Essai 2. Récipients B. C. Flacons de Dreschsel. Tube de barbottage 1 millimètre.
	(*c*) 1,47	»	»	»	»	»	»	»	
Soude caustique en présence : Essais simultanés 1									
(1) Eau.	(*b*) 1,65	0,12	0,07	1,84	»	89,7	6,5	3,8	Récipients absorbants comme aux essais 2.
(2) Peroxyde.	(*b*) 1,61	0,06	0,08	1,75	(*b*) 1,53	92,0	3,4	4,6	Peroxyde ajouté avant titrage
	(*c*) 1,50	»	»	»	(*c*) 1,49	»	»	»	
Essais simultanés 2 :									
(1) Eau.	(*b*) 1,17	0,20	0,08	1,45	»	80,7	13,8	5,5	Récipients A. B. : Dreschel. » C. » : Cylindre.
(2) Peroxyde.	(*b*) 1,43	0,13	0,06	1,62	(*b*) 1,58	88,3	8,0	3,7	Peroxyde ajouté avant titrage.
Vitesse de l'écoulement. (Présence du peroxyde.) Essais simultanés :									
Lent.	(*b*) 1,1	0,12	0,04	1,33	»	88,0	9,0	3,0	Récipients A. B. : Drechsel. » C. » : Tube de barbottage 1 millimètre.
Rapide.	(*b*) 1,19	0,13	0,07	1,39	»	85,6	9,3	5,1	

Note indicateurs (*a*) = phénolphtaléine froid; (*b*) » chaud; (*c*) méthylorange froid — Les indicateurs sont comparés avec la même solution divisée en trois.

TABLE VII. — Expériences de Silvertown

Aspirateur			Tube barbotteur de Drechsel Tube de barbottage 1 millimètre						Acidité comptée en SO^3. Grains par pied cube					
			A		B		C		Contenu de A et B mélangé					
Eau	Temps minutes	Vitesse de l'écoulement par pied cube heure	Bicarbonate de sodium N/2	Peroxyde pur 11 vol.	Bicarbonate de sodium N/2	Peroxyde pur 11 vol.	Bicarbonate de sodium N/2	Peroxyde pur 11 vol.	SO^3	HCl	AzO^3H par différence	Total	C Total	Acidité total
			c. c.	c. c.	c. c.	c. c.	c. c.	c. c.						
(1) 71,100	120	1,25	17,5	7,0	5,0	2,0	2,5	1,0	0,68	0,04	0,40	1,12	0,06	1,18
(2) 56,800	115	1,05	17,5	7,0	5,0	2,0	2,5	1,0	1,46	0,04	0,18	1,68	0,03	1,71

Nota. — Les essais (1) et (2) sont exécutés dans les mêmes conditions mais à des jours différents.

En ce qui touche cette série d'essais, c'est un véritable sujet de regret pour nous que le fonctionnement des chambres ne nous ait pas présenté des phases anormales.

Aucune tentative n'a été faite pour distinguer le degré d'oxydation des acides du soufre dans les gaz ou dans les solutions absorbantes. Dans quelques usines, on a essayé de conclure à l'absence ou à la présence de l'acide sulfureux dans la solution alcaline absorbante, à l'aide de l'iode.

Mais si l'on peut conclure à la présence de l'acide sulfureux par la décoloration de l'iode, il n'est pas exact de dire que le même acide est absent s'il n'y a point de décoloration.

Dans les conditions où l'on a opéré, le peroxyde d'hydrogène alcalin a été — mais dans une minime proportion — plus puissant comme absorbant que le peroxyde acide.

La soude caustique a donné de meilleurs résultats que ces deux absorbants.

Les différences, cependant, sont petites et certainement moindres que les essais à l'aspirateur à soufflet auraient pu le faire supposer.

Si le gaz bioxyde d'azote est à l'origine présent dans les gaz, ou s'il s'est formé par décomposition de l'acide nitreux, il s'oxyde lentement et se retrouve, mais en petite quantité, dans le dernier flacon.

Les conclusions tirées des essais de laboratoire, quant à la manière d'être de l'acide nitreux, sont donc confirmées.

Des expériences ont été exécutées aux usines de Silvertown ; elles nous ont montré l'extrême difficulté d'oxydation de l'acide nitreux par l'oxyde nitrique. Lire les résultats table VIII.

TABLE VIII. — Expériences de Silvertown 0,7 pied cube de gaz en barbottage. Temps une heure

Vases absorbants disposés en série	Contenu de chaque vase absorbant examiné séparément à l'aide de chacun des indicateurs suivants		
	Diphénylamine dans SO^4H^2	Chlorhydrate de métaphénylène-diamine	Sulfate ferreux
(1) Flacons de Drechsel. 50 centimètres cubes SO^4H^2 pur et concentré. Tube de barbottage 1 millimètre. . .	»	Légèrement brun	Légèrement brun
(2) » 25 centimètres cubes SO^4H^2 pur et concentré	Bleu foncé	»	»
(3) Boules de Mitscherlich 25 centimètres cubes SO^4H^2 pur et concentré	»	»	»
(4) »	»	»	»
(5) Flacons de Drechsel comme ci dessus 10 centimètres cubes NaOH. Tube de barbottage capillaire	Bleu	Rien	Rien

Au moment où nous procédions à ces essais, nous recevions, de la part du corps des inspecteurs, les résultats d'essais sur les gaz dégagés d'une série de chambres de plomb, fonctionnant avec une extrême régularité.

Ces expériences avaient été instituées par les chimistes de l'usine ; on pouvait donc leur accorder toute créance quant à leur parfaite exactitude.

A l'aide de la pompe de Bunsen, on prélevait 23 à 24 pieds cubes de gaz que l'on faisait barboter dans deux séries de tubes d'Emmerling ; le résidu gazeux était mesuré à l'aide d'un compteur.

Dans un cas, l'absorbant se composait de 50 centimètres cubes d'eau oxygénée + (10 v.), 120 centimètres cubes d'eau, le tout divisé dans trois tubes.

Dans l'autre cas, on prenait 40 centimètres cubes de solution sodique N/2 + 130 centimètres cubes d'eau, en trois tubes également.

On procédait au titrage du peroxyde immédiatement après le lavage des tubes ; mais lorsqu'il s'agissait de l'absorbant alcalin, on ajoutait 40 centimètres cubes de solution sulfurique N/2 + 50 centimètres cubes H^2O^2 et le tout était laissé au repos pendant 3 heures avant le titrage.

Indicateur = méthylorange.

Voici les résultats exprimés en grains de SO^3 par pied cube :

Numéro des essais	A Peroxyde neutre	B Soude caustique	B-A
1	0,88	0,97	0,09
2	1,07	1,13	0,06

A la même usine, mais à une date plus ancienne, des essais furent exécutés, avec cette différence, qu'on ne neutralisait pas les liqueurs avant le titrage.

Dans cette nouvelle série, on établissait la comparaison entre une liqueur neutre et une liqueur alcaline.

Indicateur = méthylorange.

Résultats exprimés en grains de SO^3 par pied cube :

Numéro des essais	A Peroxyde neutre	B Peroxyde alcalin	B-A
1	0,66	0,73	0,07
2	0,86	0,95	0,09
3	1,01	1,09	0,08
4	1,03	1,15	0,12
5	0,98	1,00	0,02
6	1,14	1,24	0,10

Dans cette usine, comme dans nos propres expériences, les différences constatées étaient faibles, mais toujours dans le même sens. Ces essais se faisaient sur des prélèvements de 10 à 20 pieds cubes de gaz.

Si l'on considère ces derniers résultats, il est impossible de conclure à la présence de plus de produits de condensation, lorsque la soude est employée seule ; la différence est trop faible.

D'autre part, si l'on compare les chiffres se rapportant au peroxyde alcalin ou neutre, on voit que le premier a un pouvoir absorbant supérieur, en favorisant la transformation du bioxyde d'azote en acide nitreux et en empêchant la réduction de ce dernier au fur et mesure qu'il se forme.

Au sujet des expériences faites par le corps des inspecteurs, et dont il vient d'être question, nous pouvons conclure qu'on peut classer ainsi les absorbants par ordre décroissant de puissance : 1° eau oxygénée alcaline ; 2° eau oxygénée neutre ; 3° soude caustique.

En comparant les chiffres donnés par l'eau oxygénée alcaline avec ceux de l'eau oxygénée neutre, on s'explique pourquoi la soude caustique donne les résultats les plus bas.

Essais qualitatifs. — Depuis l'époque où les essais de Silverstown, ci-dessus mentionnés, ont été exécutés, nous avons eu l'occasion, grâce à l'amabilité de deux directeurs des fabriques d'acide sulfurique, de procéder à des essais qualitatifs sur les solutions obtenues, lorsque les gaz d'échappement des chambres de plomb, aspirés dans une série de vases absorbeurs, étaient dans des conditions telles, que le premier vase présentait une réaction nettement acide.

Les absorbants étaient : *a)* carbonate de sodium ; *b)* soude caustique et eau oxygénée ; *c)* eau.

Trois expériences préliminaires furent faites pour bien établir le volume de l'alcali à employer.

Les prélèvements de gaz et les essais d'acidité furent exécutés par les chimistes du laboratoire de chaque usine. En outre, une partie du liquide du barboteur n° 1 nous était envoyée pour nos propres analyses.

Ces résultats sont insérés dans la table IX ; toute autre explication devient donc inutile.

Cependant, au sujet des essais (usine A), il est intéressant de faire remarquer que dans tous les cas où l'eau seule était l'absorbant, nous n'avons pu déceler la présence des corps hydrazotisés dans la solution, à l'aide de l'une des deux méthodes employées, bien qu'il soit indubitable que ces corps prennent naissance dans la réaction de l'acide sulfureux sur l'acide nitreux en solution aqueuse, avec excès d'acide sulfureux, à remarquer que dans le récipient n° 1, l'eau oxygénée était en quantité insuffisante pour oxyder l'acide sulfureux et l'acide nitreux contenus dans les gaz en barbotage.

On se rappellera, en outre, que dans les conditions où l'on opère, c'est-à-dire avec l'eau pure, seule la production et la stabilité des corps hydrazotisés n'est guère possible, attendu que l'acide sulfureux et l'acide nitreux entrant en réaction en présence d'un grand excès d'air, le caractère de la solution, à la fin de l'expérience, montre que les conditions sont plus favorables pour la réaction (*a*) que pour la réaction *e* (1). (V. table IV).

Enfin, un excès d'acide nitreux, à n'importe quelle période de l'aspiration, aurait pour effet de détruire l'acide hydroxamido (formé par l'hydrolyse de l'acide hydroximido) par la réaction *e* (5). La quantité de corps hydroxyazotisés produits et finalement restant dans le milieu en réaction, est trop faible pour pouvoir être identifiée.

Dans le cas d'un absorbant alcalin, les conditions sont favorables pour la réaction *e* (1) (Table V) ; attendu que l'acide est présent seulement à la fin de l'aspiration.

Les expériences rapportées à la table IX n'étaient tout d'abord pas faites pour estimer quantitativement la perte d'acidité due à la réaction de l'acide sulfureux sur l'acide nitreux dans l'absorbant mis en œuvre.

En effet, la réaction (*a*) peut se passer dans la période finale de l'aspiration, lorsque la solution devient acide, mais le gain de l'acidité, en laissant la solution au repos, était si marqué, que l'on a pensé qu'il était intéressant de consigner les résultats dans la table X. On y trouvera le pourcentage de la perte d'acidité calculée sur la supposition que l'hydrolyse de l'acide hydroximidosulfurique — auquel ce gain d'acidité est dû certainement — n'a pas eu lieu avant le premier titrage de l'acidité totale, faite une heure après la fin de l'aspiration.

Les chiffres donnés par l'acide hydroximido sont donc nécessairement des minima. Même observation doit être faite pour le pourcentage de perte d'acidité que l'on en a déduit.

Nous arrivons alors à cette conclusion intéressante que dans une expérience, le chiffre se référant à perte d'acidité, dans le premier récipient absorbeur (acidité due à la formation de ce composé), s'élevait presque à 19 % du poids total des acides absorbés.

L'exactitude de cette conclusion a été donnée par le dosage gravimétrique des acides du soufre, au moyen de la méthode dite au *chlorure de baryum*, dont il a été question plus haut.

Le chiffre *maximum* (2,93) pour le total de l'acide hydroxyamido produit par hydrolyse (exprimé en SO^3) concorde avec le chiffre *minimum* (2,29) obtenu entre le premier et le second titrage.

TABLE IX. — Examen des solutions obtenues par barbottage dans différents absorbants des gaz échappés des chambres de plomb

Description des échantillons								Examen des échantillons				
Gaz employés				Acidité retenue par l'absorbant. Grains de SO^3							Corps hydrazotisés	
Pris de	Volume aspiré par pied cube	Acidité totale comptée en grains SO^3	Absorbant employé	Equivalent de l'absorbant	Excès d'acide	Total	Total pour pied cube	Réaction sur méthylorange	Acide sulfureux par l'essai à l'iode	Acide nitreux pour l'essai au métaphénylène	Par le sulfate de cuivre alcalin	Par l'essai au chlorure de baryum
Usine A												
1	24,5	1,07	Carbon. Na	12,5	4,50	17,00	0,69	Acide	Trace	0	Présent	Présent
2	25,3	0,54	H^2O	»	2,84	2,84	0,11	»	»	»	Absent	»
3	23,8	1,25	Carbon. Na	12,5	4,90	17,40	0,73	»	»	»	Présent	»
4	27,3	0,65	H^2O	»	3,73	3,73	0,14	»	Rien	»	Présent	»
5	25,9	1,52	Carbon. Na	12,5	3,70	10,20	0,63	»	Trace	»	»	»
6	26,9	0,57	H^2O	»	3,64	3,64	0,14	»	»	»	»	»
7	20,7	2,42	Carbon. Na	25,0	4,66	29,66	1,43	»	Odeur SO^2	»	»	»
												$BaSO^4$. Equivalent de l'acide hydroxamidosulfurique. (*a*) 1,10 gr. (*b*) 1,11 gr.
8	22,5	2,42	H^2O	»	3,49	3,49	0,16	»	Trace	»	Absent	»
Usine B												
1	40,0	0,78	NaOH + H^2O^2	25,8	2,10	27,90	0,69	»	Trace	»	Présent	Présent
2	29,5	2,30	»	25,8	0,90	26,70	0,90	»	Forte odeur SO^2	»	»	»
3	21,5	1,23	»	25,8	0,50	26,30	1,22	»	Odeur de SO^2	»	»	Trace
(1) 4	40,0	1,09	»	25,8	0,50	26,30	0,66	»	Absent	»	»	Absent
(1) 5	30,5	1,11	»	25,8	3,00	28,80	0,95	»	»	»	Absent	»
(1) 6	31,0	1,60	»	19,4	9,70	29,10	0,94	»	»	»	»	»
(1) 7	26,5	1,49	»	19,4	9,30	28,70	1,08	»	»	»	»	»

D'autre part, le chiffre de 33,71, trouvé pour le total des acides du soufre (calculé en SO^3), augmenté de 2,93 (équivalent de l'acide nitreux, correspondant à l'acide hydroxamido, dosé par la méthode gravimétrique), donne un total de 36,64, qui concorde très bien avec le chiffre 37,22, déduit du titrage.

Dans le cas des essais avec l'eau, le titrage confirme l'absence de corps hydrazotisés.

Action des réactifs chimiques sur l'aspirateur flexible a soufflet

Il est utile que nous revenions sur la méthode de la détermination de l'acidité par l'aspirateur à soufflet. Nous tâcherons également d'apporter un peu de lumière sur les anomalies observées dans l'usage des différents absorbants ; mais, à vrai dire, nous n'entrerons que dans fort peu de détails, attendu que les résultats obtenus ne nous ont pas mené bien loin.

Dans une expérience, par exemple, exécutée dans une usine, on avait fait usage d'une solution de soude caustique concentrée, introduite dans l'aspirateur avant les absorbants et l'eau de dilution.

Les essais étaient conduits par des expérimentateurs compétents et l'aspirateur fonctionnait à l'aide d'absorbants variés contenus dans des tubes d'Emmerling.

---

(1) Dans aucun cas il n'a été trouvé d'excès de peroxyde.

Méthode d'aspiration employée

Usine A. — Gaz aspiré à travers trois absorbeurs cylindriques. Le premier cylindre contenant dans chaque cas 125 centimètres cubes H^2O. Dans les expériences 1 — 3 — 5 = carbonate de sodium équivalent à 12,5 grains de SO^3. Dans l'expérience 7 cette quantité était doublée. Pas de peroxyde présent pendant l'aspiration Après l'absorption le contenu du premier flacon était égale à 250 centimètres cubes ; une moitié était titrée comme acidité totale avec addition de peroxyde. Indicateur méthylorange ; le reste de la liqueur servant aux recherches qualitatives.

Usine B. — Gaz aspirés à travers trois récipients. Le premier flacon contient, dans les expériences 1 et 5, une quantité de soude caustique équivalente à 25,8 grains de SO^3 + 13 centimètres cubes de peroxyde. Volume total du liquide environ 130 centimètres cubes. Dans les expériences 6 et 7 emploi de NaOH équivalent à 19,4 grains de SO^3 + 13 centimètres cubes de peroxyde.

La moitié du contenu de la première bouteille est titré par les chimistes de l'usine ; l'autre moitié nous est envoyée pour recherches qualitatives. Ces résultats sont consignés dans la table ci-dessus.

TABLE X

ESSAI SUR LES GAZ D'ÉCHAPPEMENT. USINE A. EFFET DE LA FORMATION DES CORPS HYDRAZOTISÉS SUR L'ACIDITÉ TOTALE.

Essai	Acidité totale de la solution en grains de SO^3		Intervalle de temps entre les essais a, b	Acide hydroxamido compté en grains de SO^3		Acidité totale en SO^3 grains — Gaz absorbés dans le premier cylindre		Acidité totale en SO^3 grains — Retrouvé par titrage par pied cube de gaz		Perte d'acidité $^0/_0$ sur le total des gaz entrés et absorbés — Calculé en partant de l'acidité totale	
	Avant le repos	Après le repos		Grains d'acidité $b-a$	Par la méthode au $BaCl^2$	Par volume aspiré	Par pied cube	Avant le repos	Après le repos	Avant le repos	Après le repos
Carbonate de soude :			Jours								
1	4,51	4,95	16	0,44	Présent	18,33	0,748	0,694	0,712	7,2	4,8
3	4,88	5,16	15	0,28	»	18,22	0,766	0,730	0,742	4,7	3,1
5	3,73	4,17	14	0,44	»	17,55	0,677	0,627	0,644	7,4	4,9
7	4,66	6,95	8	2,29	»	36,53	1,765	1,433	1,544	18,8	12,5
	»	»	3	»	2,93	37,22	1,798	1,433	1,544	20,3	14,1
Eau :											
2	2,84	4,95	16	— 0,06	Absent	»	»	»	»	»	»
4	3,73	5,16	15	0,01	»	»	»	»	»	»	»
6	3,64	4,17	14	0,04	»	»	»	»	»	»	»
8	3,49	6,95	8	0,11	»	»	»	»	»	»	»

GAZ ÉCHAPPÉS. — GRAINS DE SO^3 FAR PIED CUBE. — INDICATEUR = MÉTHYLORANGE

	Absorbant	Expérience 1	Expérience 2
(1)	10 cc. H^2O^2 + 10 cc. N/2 NaOH + 200 cc. H^2O	1,23	0,98
(2)	10 cc. H^2O^2 + 200 cc. H^2O	0,69	0,57
(3)	10 cc. N/2 NaOH + 200 cc. H^2O	0,69	0,60

Dans chaque essai, on prenait 1/2 pied cube de gaz que l'on agitait avec des absorbants variés.

	Absorbant 1	Absorbant 2	Absorbant 3
Expérience 1.	0,73	Rien	Pas d'essai
» 2.	0,59	»	»
» 3.	0,73	»	»

La surface interne d'un ancien aspirateur fut grattée de manière à obtenir une quantité suffisante d'un corps résineux qui y adhérait, de manière à pouvoir être examiné au laboratoire.

Ce corps paraît jouer le rôle d'un acide par rapport à la soude caustique, lorsqu'on le met, à froid, en contact avec une solution alcaline d'eau oxygénée : Indicateur phénolphtaléine.

D'autre part, avec le méthylorange, on retrouve au titrage tout l'alcali employé, et si l'eau oxygénée agit seule — sans soude — il est impossible de retrouver traces de ce corps par l'un ou l'autre de ces indicateurs.

Cette matière présente les propriétés suivantes : chauffée sur une lame de platine, elle laisse un résidu — ne dégage pas de gaz sulfureux — ; incomplètement soluble dans le sulfure de carbone.

A l'ébullition avec l'acide nitrique concentré, elle se dissout partiellement. Cette solution diluée ne donne pas de précipité par le chlorure de baryum. Pas de dissolution lorsqu'elle est soumise à l'ébullition avec un mélange de bicarbonate de sodium et d'eau oxygénée.

0,5 gr. de ce corps, bouilli avec du peroxyde d'hydrogène neutre (11 V.), fournit une liqueur parfaitement neutre au méthylorange ou à la phénolphtaléine.

Nota. — Ce dernier résultat correspond à l'eau et au peroxyde d'hydrogène, dans l'aspirateur, lorsqu'il y a concordance parfaite dans les résultats obtenus avec le méthylorange et la phénolphtaléine comme indicateurs (V. table XI).

TABLE XI

Comparaison entre les indicateurs : méthylorange et phénolphtaléine. Essai par l'aspirateur à soufflet. Gaz d'échappement des chambres

Méthode	Aspirateur à soufflet			Indicateur		
	NaOH N/2 cent. cubes	H^2O^2 11 vols cent. cubes	H^2O cent. cubes	Méthyl-orange	Phénol Froid	Phénol Chaud
A. Peroxyde alcalin dans l'aspirateur. Solution acide et mise au repos avant sa division en trois portions	10	5	150 { série (a) série (b)	1,36 1,75	1,58 2,06	1,59 2,08
B. Peroxyde acide dans l'aspirateur. Division de la solution pour le titrage . . .	»	5	160	1,73	1,74	1,78

0,5 gr. de ce corps est agité avec 5 centimètres cubes de N/2 NaOH + 2,55 H^2O^2 (11 V.) + 100 centimètres cubes H^2O. Repos, 5 minutes, puis addition de 5 centimètres cubes N/2 SO^4H^2.

(*a*) Soude exigée = 0,08 Méthylorange indicateur
= 0,39 Phénolphtaléine à froid
= 0,43 » à chaud.

Nota. — Ces chiffres correspondent à l'alcali mélangé de peroxyde, dans l'aspirateur. Nous en concluons que les discordances observées doivent tenir à l'emploi de la soude dans l'aspirateur.

Les résultats des essais compris dans la table XI sont confirmés par des dosages exécutés au laboratoire.

Ces essais avaient été faits en agitant les gaz dans l'aspirateur avec les mêmes absorbants. Nous ferons observer que nous ne pouvons expliquer, dans ce cas, les chiffres très différents obtenus par d'autres expérimentateurs.

Conclusions au sujet des absorbants

Les résultats exposés ci-dessus, indiquent combien peu on doit compter sur l'efficacité des alcalis et de leurs carbonates, comme absorbants des gaz des chambres de plomb.

En second lieu, nous ne nous hasarderons pas à formuler une opinion sur les mérites respectifs de l'eau oxygénée neutre ou alcaline comme absorbant.

Quoi qu'il en soit, on peut dire que, *neutre ou alcaline, l'eau oxygénée est préférable à l'alcali seul*, attendu que la somme des acidités de x acide sulfureux + y acide nitreux, est comptée au titrage (en SO^3), avec autant d'exactitude qu'il est possible dans les conditions où l'on opère.

Discussion

Le *Dr Messel* rend hommage à l'utilité et à l'exactitude du travail qui vient d'être exposé et dont il a suivi la marche dès l'origine.

Le Président demande comment on pourrait expliquer certains faits. Ainsi, par exemple, lorsqu'on met en œuvre trois flacons d'absorbant alcalin, il peut se faire qu'après le passage d'une certaine quantité de gaz, le premier flacon soit acide et les deux autres alcalins. Si donc on mélange le contenu des trois récipients en vue de doser l'acidité totale, quel sera le résultat ? M. Carpenter pourrait-il nous éclairer à ce sujet ?

Dans le cas présent, les réactions sont extrêmement compliquées, et bien que les auteurs de la note aient véritablement jeté un flot de lumière sur la question, il nous paraît impossible de prévoir ce qui arriverait dans le cas particulier dont je viens de parler.

C'est seulement par une somme de travail considérable qu'on arrivera à débrouiller cet écheveau de faits très touffus. Ces réactions ont une importance considérable à cause de leur relation probable avec la fixation de l'azote atmosphérique.

Si l'on arrivait à prouver ces faits, la question touchant ces composés acides prendrait une importance énorme.

M. Carpenter, en réponse aux observations du président, lit un résumé d'une note du Dr Divers, marquant, en effet, la complexité du problème.

Il mentionne que ses recherches n'ont pas été au delà de l'hydroxamidosulfate, qu'il a trouvé sans traces de décomposition, même après trois semaines. Il est possible qu'une hydrolyse ultérieure (à plus haute température, d'après ce que nous savons sur ce sujet) donne du sulfate d'hydroxylamine et que la réaction de ce corps avec le gaz sulfureux fournisse de l'acide amidosulfurique, qui lui-même, par un nouveau chauffage, se transformerait finalement en sulfate d'ammoniaque.

Il ajoute que Raschig, pour corroborer sa théorie des produits condensés, a fait appel à la bonne volonté des fabricants d'acide sulfurique, afin qu'ils veuillent bien lui fournir des faits à l'appui de ses idées.

La réaction de l'hydroxylamine fut constatée à Gresheim et à Berlin, dans certains acides des chambres de plomb, et il ne serait pas étonnant qu'on en constatât, un jour, la présence dans les chambres du Dr Messel.

Ainsi, aux usines de la « *Rhenania* », le défunt Robert Hasenclever, le distingué technologiste, qui mourut d'une façon si lamentable, détermina la présence du sulfate acide d'ammonium, dans des circonstances qui excluent l'accès de l'ammoniaque provenant d'une source étrangère ; aussi ce fait bien constaté paraît-il donner un appui à la théorie de Raschig.

Mais quelle opinion peut-on se faire à ce sujet ? Aucune ; les faits manquent.

En réponse à la question du président, il ajoute que c'est une des prescriptions de l'association des fabricants de produits chimiques d'employer trois flacons absorbeurs alcalins.

Lorsque l'aspiration dure 24 heures, il est très naturel que l'un des flacons devienne acide. L'alcali est neutralisé et les acides gazeux échappés sont retenus par les autres récipients ; d'où augmentation du pourcentage.

M. le Président demande ce qui arriverait si le contenu des trois récipients absorbeurs était mélangé.

Si les produits de condensation se trouvaient dans le premier flacon, comme c'est souvent le cas, la question se poserait ainsi :

Peut-on retrouver cet acide lorsqu'on procède au titrage après mélange des liquides ? Son opinion est que la présence de l'alcali en grand excès, à la température ambiante, n'a aucun effet sur les corps qui ont pu prendre naissance ; car il faut une ébullition prolongée avec de l'alcali concentré pour décomposer l'amidosulfate (hydroximido).

Donc, lorsque ce corps s'est formé, il n'y a point de réversion lorsqu'on procède au dosage avec le méthylorange comme indicateur.

Des essais répétés ont démontré qu'il n'y avait pas traces de formation d'acide nitreux. Ces essais montrent également que la teneur de cet acide n'augmente pas s'il y a excès d'acide sulfureux.

Influence des impuretés sur le poids spécifique de l'acide sulfurique

Par **M. Arthur Marshall**

(*Journal of the Society of chemical industry*, p. 1508, 1902)

Ces recherches ont été entreprises pour déterminer les causes de la différence observée dans le poids spécifique de l'acide ordinaire sortant des chambres de plomb et celui de l'acide reconcentré après avoir servi à la préparation de la nitroglycérine.

La densité de l'acide ordinaire diffère du second par un chiffre plus fort que celui que l'on devrait avoir, si l'on tient compte seulement des impuretés volatiles.

En outre, on a constaté que ces deux acides se conduisent différemment lorsqu'on les fait servir à la préparation de la nitroglycérine.

C'est l'étude de ces particularités qui fait l'objet de la présente note.

L'acide reconcentré dans l'appareil de Kessler possède une couleur brune, due évidemment à la présence de matières organiques.

Comme ces corps étrangers pouvaient être la cause des discordances dans les densités, quelques essais ont été exécutés pour en effectuer le dosage.

Par oxydation au moyen de l'acide chromique et absorption dans la potasse du gaz carbonique dégagé, on a trouvé pour la teneur en carbone 0,012 %.

Ce résultat a été confirmé par l'essai au permanganate comme on opère pour l'analyse de l'eau en déterminant l'oxygène absorbé ; la teneur a été de 0,017 %.

On a également institué des essais pour séparer la matière organique dissoute en diluant l'acide avec de l'eau et agitant avec de l'éther. Le résultat fut à peu près nul. A peine des traces, même en substituant à l'éther, l'éther de pétrole, le tétrachlorure de carbone.

Ces expériences démontrent que la quantité de matières organiques contenues dans le « *reconcentré* » est trop faible pour expliquer les différences des densités.

D'autres essais furent institués pour rechercher la présence d'autres impuretés telles que les sulfates de plomb, de calcium, d'aluminium, de fer, etc. Résultats négatifs.

Toutes ces recherches sur le reconcentré ayant échoué, une étude plus soignée de la densité fut entreprise.

La comparaison avec l'acide sulfurique pur, de même force, montrait que la différence n'était pas plus grande que celle que l'on devait attendre du total du résidu solide restant après évaporation à sec du « *reconcentré* ». En effet, en redissolvant le résidu dans l'acide sulfurique pur, de même force, la densité égalait celle du « *reconcentré* » qui pouvait dès lors être considéré comme un acide normal.

Pour prouver que les différences constatées entre ces deux acides n'étaient pas dues à des erreurs d'analyses, j'instituai une série de déterminations très exactes, avec un certain nombre d'échantillons provenant, d'une part, du commerce et d'autre part, de notre propre usine.

On peut en tirer d'abord cette conclusion, que l'acide ordinaire commercial possède une densité élevée anormale due, d'après nos recherches, à la présence de petites quantités d'acide nitrique.

Bien que l'on sache depuis longtemps que l'addition d'acide nitreux élève le poids spécifique de l'acide (acide nitrosulfurique, cristaux des chambres de plomb), je crois que jusqu'à présent, le fait que de faibles quantités d'acide nitrique augmente la densité avait échappé.

La présence de l'acide nitrique dans l'acide sulfurique du commerce, doit être attribuée très probablement aux récipients employés pour le transport et le magasinage de l'acide sulfurique ; récipients qui ont dû avoir servi pour des acides nitriques de rebut.

La détermination du pourcentage de l'acide nitrique dans ces acides commerciaux, montre que le pourcentage est approximativement proportionnel aux différences de densités.

Un certain nombre de déterminations ont été faites sur les densités de mélanges d'acide SO^4H^2 à 96,5 % et de AzO^3H à 94 %.

L'acide sulfurique contient seulement 0,001 % d'impuretés volatiles et l'acide azotique ne contenait pas sensiblement d'acide nitreux, mais montrait un résidu solide s'élevant à 0,017 % d'impuretés solides (nitrate de plomb).

Les chiffres de la table I se rapportent à ces essais :

TABLE I

AzO^2H %	D à 18° dans l'air	AzO^3H %	D à 18° dans l'air
0,00	1,8437	22,51	1,8215
0,57	1,8456	25,56	1,8112
1,05	1,8476	27,29	1,8053
4,67	1,8586	32,53	1,7863
7,17	1,8618	37,03	1,7700
7,37	1,8620	39,49	1,7601
7,75	1,8619	57,78	1,6879
9,10	1,8605	72,89	1,6227
11,33	1,8557	90,76	1,5408
12,71	1,8520	98,19	1,5080
16,52	1,8414	100,00	1,5009

Ces densités ont été déterminées dans l'acide à 18°.

On voit donc que l'addition d'acide nitrique jusqu'à 7,5 % élève la densité et qu'au-dessus elle l'abaisse.

Un nombre assez considérable d'essais ont été faits pour vérifier l'influence des sulfates de sodium, de magnésium, de calcium, d'aluminium, de fer et de plomb, sur la densité d'acides dont la force variait entre 70 et 100 %.

Les résultats sont insérés dans la table II où l'on constate l'augmentation de la densité par l'addition de 0,1 % de sulfates aux acides de différentes forces. Dans beaucoup de cas, la teneur de l'impureté ne s'élevait même pas à 0,1 %, à cause de la faible solubilité du corps dans l'acide.

On a vérifié également l'effet produit par l'addition des cristaux de chambre de plomb (ac. nitrosulfurique).

TABLE II

	100 %	98 %	94 %	80 %	70 %
SO^4Na^2	0,0011	0,0010	0,0007	0,0008	0,0007
SO^4Ca	0,0012	0,0011	0,0009	0,0007	0,0006
$(SO^4)^3Al^2$	insoluble	insoluble	insoluble	0,0012 (?)	0,0011
$(SO^4)^3Fe^2$	»	»	0,0006 (?)	0,008	0,0007
SO^4Pb	0,0017	0,0014	0,0015	insoluble	insoluble
SO^4Mg	0 0011	0,0010	0,0012	0,0009	0,004
As^2O^3	»	0,0013	»	0,0010	»
AzO^5HS	0,00029	0,00017	»	0,00023	»

On remarquera que les acides contenant 0,1 % d'impuretés contiennent 0,1 en moins d'acide sulfurique que les acides purs avec lesquels on les compare.

L'addition d'acide nitreux paraît toujours amener une augmentation dans la densité. Un acide sulfurique nitreux a pu être préparé ayant une densité de 1,95. Cet acide était obtenu en dissolvant l'acide nitrososulfurique dans l'acide le plus concentré possible.

Les sulfates d'alumine et de fer sont insolubles dans l'acide fort ; celui de plomb est insoluble dans l'acide à 70 % ou 80 %. Le sulfate de calcium est légèrement soluble dans l'acide faible. Parmi tous les sulfates considérés, le sulfate de sodium est seul soluble dans l'acide faible ou fort, mais à des degrés différents.

Nous avons eu l'intention de donner une table montrant les degrés de solubilités dans les différents acides ; mais, étant données la difficulté d'obtenir des solutions de sulfates, ainsi que la tendance à la formation de solutions sursaturées, nous avons dû y renoncer, parce que, dans ce cas, nous avons jugé qu'il était difficile d'assigner une valeur numérique définie à la solubilité.

Nous avons donné plus haut *grosso-modo* les effets produits par les principales impuretés sur la densité de l'acide sulfurique, mais il est une autre impureté dont, jusqu'à présent, on n'a pas tenu compte et qui, néanmoins, a une importance aussi grande à elle seule, que toutes les autres réunies : nous voulons parler de l'eau.

A la vérité, on a déjà publié des tables donnant les densités de l'acide sulfurique, contenant des teneurs

Poids spécifique de l'acide sulfurique a 15° C dans l'air

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,00	0,14	0,28	0,43	0,57	0,71	0,86	0,87	1,01	1,15	1,30
1,01	1,45	1,60	1,75	1,89	2,04	2,19	2,34	2,49	2,64	2,79
1,02	2,93	3,08	3,23	3,38	3,53	3,67	3,82	3,97	4,12	4,26
1,03	4.41	4,56	4,70	4,85	5,00	5,14	5,29	5,44	5,58	5,73
1,04	5.88	6,03	6,17	6,32	6,46	6,60	6,75	6,89	7,04	7,18
1,05	7,32	7,47	7,61	7,76	7.90	8,04	8,19	8,33	8,47	8,62
1,06	8,76	8.90	9.04	9,18	9,33	9,47	9,61	9,75	9,80	10,03
1,07	10,17	10,31	10,45	10,59	10,73	10,87	11,00	11,14	11,28	11,42
1,08	11,56	11,69	11,83	11,97	12,11	12,24	12,38	12.52	12,66	12,79
1,09	12,93	13,07	13,20	13,34	13,48	13,61	13,75	13,89	14,02	14,16
1,10	14 29	14,43	14,56	14.70	14,83	14,97	15,10	15,24	15,37	15,51
1,11	15,64	15,78	15,91	16,05	16,18	16,31	16,45	16,58	16,71	16,84
1,12	16,98	17,11	17.24	17,37	17,51	17,64	17,77	17,90	18,03	18,16
1,13	18,30	18,43	18,56	18,69	18,82	18,95	19,08	19,22	19.34	19,47
1,14	19,60	19,73	19,86	19,99	20,12	20,25	20,38	20,51	20,64	20,77
1,15	20,90	21,03	21,16	21,28	21,41	21,54	21,67	21,80	21,93	22,05
1,16	22,18	22,31	22.44	22,56	22,69	22,82	22,94	23,07	23,20	23,32
1,17	23,45	23.57	23,71	23,83	23,96	24,08	24,21	24,34	24,46	24,59
1,18	24,71	24,84	24,97	25,09	25,22	25,34	25,47	25,59	25,72	25,84
1,19	25,97	26,09	26,22	26,34	26,47	26,59	26,71	26,84	26,96	27,09
1,20	27,21	27,33	27,46	27.58	27,71	27,83	27,95	28,08	28,20	28,32
1,21	28,45	28,57	28,69	28.82	28,94	29,06	29,18	29,31	29,43	29,55
1,22	29,69	29,80	29,92	30,04	30,17	30,29	30,41	30,53	30,65	30,78
1,23	30,90	31,02	31.14	31,26	31,38	31,50	31,62	31,75	31,87	31,99
1,24	32,11	32,23	32,35	32,47	32,59	32,71	32,83	32,95	33,07	33,19
1,25	33.31	33,43	33,55	33,67	33,79	33,91	34,02	34,14	34,26	34,38
1,26	34,50	34,62	34,74	34,86	34,98	35,09	35,21	35,33	35,45	35,57
1,27	35,68	35,80	35,92	36,04	36,15	36,27	36,39	36,51	36,62	36,70
1,28	36,86	36.97	37,09	37,21	37,32	37,44	37,56	37,68	37,79	37,91
1,29	38,03	38,14	38,26	38.37	38,49	38,60	38,72	38,83	38,95	39,06
1,30	39.18	39,29	39,41	39,52	39,64	39,75	39,86	39,98	40,09	40,20
1,31	40,32	40,43	40,54	40,66	40,77	40,88	40,99	41,11	41.22	41,33
1,32	41.45	41,56	41,67	41,79	41,90	42,01	42,12	42,23	42.35	42,46
1,33	42,57	42,68	42.79	42,90	43,01	43,12	43,23	43.35	43,46	43.57
1,34	43,68	43,79	43,90	44,01	44,12	44,23	44,34	44,45	44,56	44,67
1,35	44,77	44,88	44,99	45,10	45,21	45,32	45,43	45,53	45,64	45,75
1,36	45,86	45,97	46,07	46,18	46.29	46,39	46,50	46,61	46,71	46,82
1,37	46,92	47,03	47,14	47.24	47,35	47,45	47,56	47,67	47,77	47,88
1,38	47.98	48,09	48,10	48,30	48,40	48,50	48,61	48,71	48,82	48.92
1,39	49,02	49,13	49,23	49,34	49,44	49,54	49,65	49,75	49,86	49,96
1,40	50,06	50,16	50,26	50.37	50,47	50,57	50,67	50,77	50,88	50.98
1,41	51,08	51,18	51,28	51,38	51,48	51,58	51,68	51,78	51,89	51,99
1,42	52.09	52,19	52,29	52,39	52.49	52,59	52,69	52,79	52,89	52,98
1,43	53,08	53,18	53.28	53,38	53,48	53,58	53,68	53,78	53 88	53.97
1,44	54,07	54,17	54,27	54,36	54,46	54,56	54,65	54,75	54,85	54,94
1,45	55,04	55,14	55,24	55,33	55,43	55,53	55,62	55,72	55,82	55,91
1,46	56,01	56,11	56,20	56,50	56,39	56,49	56,59	56,68	56,78	56,87
1,47	56,97	57,06	57,16	57,25	57,35	57,44	57,54	57,63	57,73	57.82
1,48	57.92	58,01	58,10	58.20	58,29	58,38	58,48	58,57	58.66	58,75
1,49	58,85	58,94	59,03	59,12	59,22	59,31	59,41	59,50	59,59	59,68
1,50	59,78	59,87	59,96	60,05	60,14	60,23	60,33	60,42	60,51	60,60
1,51	60,69	60,78	60,87	60.96	61,05	61,14	61,24	61,33	61,42	61,51
1,52	61,60	61,69	61.78	61,87	61,96	62,05	62,14	62,23	62,32	62,41
1,53	62,50	62,59	62,68	62,77	62,86	62,95	63,04	63,13	63,22	63,31
1,54	63,40	63,49	63,58	63,67	63,76	63,85	63,94	64,03	64,12	64,20
1,55	64,29	64,38	64,47	64,55	64.64	64,73	64,82	64,91	65,00	65,08
1,56	65,17	65,26	65.35	65.44	65,52	65,61	65,70	65,79	65,88	65,96
1,57	66,05	66,14	66,23	66,31	66,40	66,49	66,57	66,66	66,75	66,83
1,58	66,92	67,01	67,10	67,18	67,27	67,36	67.44	67,53	67,62	67,70
1,59	67,79	67.88	67,97	68,05	68,14	68,23	68,31	68,40	68,49	68,57
1,60	68,66	68,74	68.83	68,92	69,00	69,09	69,17	69,26	69,35	69,43
1,61	69,52	69,60	69,69	69,78	69,86	69,95	70,03	70,12	70,20	70,29
1,62	70,38	70,46	70,55	70,63	70,72	70,80	70,89	70,97	71,06	71,14
1,63	71,23	71,31	71,40	71,48	71,57	71,65	71,74	71,82	71,91	71,99
1,64	72,07	72,16	72,25	72,33	72,42	72,50	72,59	72,67	72,76	72,84
1,65	72,93	73,01	73,10	73,18	73,27	73,35	73,43	73,52	73,60	73,69
1,66	73,77	73,86	73,94	74,02	74,11	74,19	74.27	74,36	74,44	74,53
1,67	74,61	74,69	74,78	74,86	74,95	75,03	75,12	75,20	75,29	75,37
1,68	75,46	75,54	75,63	75,71	75,80	75.88	75,97	76,05	76,14	76,22
1,69	76,31	76,39	76.48	76,56	76,65	76,74	76,82	76,91	76,99	77,08
1,70	77,17	77,25	77,34	77,42	77,51	77,60	77,68	77,77	77,85	77,94
1,71	78,03	78,11	78,20	78,28	78,37	78.46	78,54	78,63	78,72	78,80
1,72	78,89	78,97	79,06	79,15	79,23	79,32	79,41	79,49	79,58	79,67
1,73	79,75	79,84	79,93	80,02	80,11	80,20	80,29	80,38	80,47	80,56

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,74	80,65	80,74	80,84	80,92	81,01	81,10	81,19	81,28	81,37	81,46
1,75	81,55	81,64	81,73	81,82	81,92	82,01	82,11	82,21	82,31	82,41
1,76	82,51	82,61	82,71	82,80	82,90	83,00	83,10	83,20	83,29	83,39
1.77	83,49	83,59	83,69	83,78	83,88	83,98	84,08	84,18	84.29	84.39
1,78	84.50	84,60	84.71	84,81	84,92	85,03	85,14	85,25	85,36	85,47
1,79	85,60	85,72	85 84	85.96	86,08	86.20	86,32	86,45	86,58	86,71
1,80	86,84	86,97	87.10	87,23	87,36	87,50	87,64	87,78	87.92	88,06
1,81	88,20	88,34	88,49	88,64	88,79	88,95	89,11	89,27	89,44	89,61
1,82	89.79	89,97	90,15	90,33	90,51	90.70	90,90	91,10	91,30	91,52
1,83	91,74	91,98	92,22	92,46	92,71	92,98	93,26	93,56	93.87	94,20
1,84	94.57	94.96	95,40	96,02	96,93					
1,84	99.88	99,61	99,29	98,84	98,08					
1,8442	97,50									
1,8394	100,00									

variées d'eau, mais celle de Lunge est actuellement la seule adoptée dans la pratique. Cependant, les chiffres fournis par la table de Pickering offrent plus d'exactitude [*J. Ch. Soc.*, t. LVII, 154 (1890)]; malheureusement, elle n'est pas disposée commodément pour l'usage courant.

Je l'ai donc recalculée en donnant le pourcentage correspondant à chaque intervalle de 0,001 de densité à 15° et dans l'air.

En effet, pratiquement, on peut toujours déterminer une densité en la rapportant à celle de l'eau à la même température (pesées faites dans l'air).

Au point de vue scientifique, il est évident qu'il est parfois utile de faire ces déterminations à 4° ou à toute autre température, puis de corriger l'erreur due au déplacement de l'air ; mais ce mode opératoire exige trop de perte de temps et augmente les causes d'erreur.

La correction pour le déplacement de l'air peut être représentée par la formule

$$S_v = S_a - a(S_a - 1)$$

où S_v et S_a sont respectivement les poids spécifiques dans le vide et dans l'air et — a — le poids spécifique d'un centimètre cube d'air.

Dans le cas où la substance a une densité plus grande que 1, la correction se fait en multipliant la partie décimale du poids spécifique par la densité de l'air (0,0012).

Kolb a publié des chiffres qui indiquent l'effet de l'anhydride sulfurique sur la densité de l'acide sulfurique et Kissing sur celui de trioxyde d'arsenic. Les résultats ne concordent pas.

Kolb a également déterminé la solubilité du sulfate de plomb dans l'acide sulfurique de concentrations variées. *Il a établi que l'acide de D = 1,841 dissout 0,039* % de sulfate de plomb, mais ce chiffre est trop faible.

J'ai démontré qu'un acide à 98 % dissout 0,09 % de sulfate de plomb et qu'un autre acide à 94 % dissout 0,06 du même sulfate.

Discussion.

M. O. Guttmann remercie M. Marshall de sa communication et surtout d'avoir pris la peine de corriger les tables de densités correspondantes aux richesses en acides.

Il n'a pas eu le temps d'examiner cette table, il ne présentera donc, à ce sujet, aucune observation. Cependant, il lui serait agréable de connaître, d'après les tables de Pickering corrigées, quelles sont, par exemple, les densités respectives des acides à 98 % et 95 %.

Le Président dit qu'il lui est également impossible de faire la critique de ces tables avant leur impression.

On peut cependant prévoir dès maintenant qu'elles rendront de grands services à toutes les personnes qui font usage d'acide sulfurique concentré.

A ce sujet il y a deux faits bien connus mais encore inexpliqués. En premier lieu la solubilité de l'acide nitro-sulfurique correspondant à l'augmentation de la densité de l'acide sulfurique ; cette densité ne concorde pas avec les résultats de l'analyse.

En second lieu, les variations dues à la présence de l'acide nitrique.

Nous serions bien reconnaissant à M. Marshall ainsi qu'aux chimistes de Walham Abbey de nous éclairer à ce sujet.

M. Marshall donne les chiffres suivants. — Densité de l'acide sulfurique à 98,08 % = 1,844 — à 95 % = 1,8411.

M. Guttmann dit que le président, ainsi que les personnes qui ont pris la parole à ce sujet, se rappelleront que Lunge a montré qu'au delà de 97 % la densité au lieu d'augmenter diminue.

Ses recherches lui ont permis de constater que l'acide sulfurique très pur et à haut degré avait une densité plus grande que celle indiquée par les tables de Lunge ; à dire vrai il ne peut en donner l'explication.

Si l'on considère le diagramme de M. Marshall, on voit qu'un acide riche à 97,25 % dans la table de Pickering a une densité = 1,844 alors que l'acide commercial correspondant à la même teneur possède une densité moins forte d'après la table de Lunge.

Egalement l'acide concentré montre pour tous les cas, sans exception, une densité plus forte.

Il lui semble donc que d'après les résultats obtenus par Marshall aucune des tables n'est exacte et la

raison de ces discordances lui échappe en dépit de la note qui vient d'être lue. L'auteur a montré que la présence de l'acide nitreux augmentait la densité mais, comme le dit M. le président, le fait était connu.

Il est d'usage dans quelques usines de déterminer la teneur de l'acide de rebut d'après la densité ; là encore les résultats ne sont rien moins qu'incertains.

M. Marshall dit qu'il a préparé un acide sulfurique nitreux à 1,98 de densité. Nul doute qu'il ne l'ait fait avec son habileté accoutumée mais il aurait été très intéressant de donner l'analyse de cet acide ; il lui semble que la densité est vraiment anormale.

Il dit, en outre, que l'acide de Kessler devient brun et qu'il n'en explique pas la raison attendu que tous les essais dirigés en vue de déceler la présence des matières organiques ont échoué. M. Marshall croit, en outre, que ce fait provient du magasinage de l'acide dans des récipients ayant servi au transport d'acides de rebut ; d'après lui, la présence de l'acide nitrique s'expliquerait ainsi.

N'est-il pas plus probable que l'acide nitrique ou l'acide de rebut ait été ajouté, au moment de la reconcentration, dans le but d'éliminer les impuretés ainsi que cela se pratique couramment ?

Tous ceux qui ont concentré de l'acide sulfurique savent qu'il existe une limite de température où la couleur de l'acide vire du noir au brun, mais si la limite est dépassée l'acide devient incolore. Nous ferons remarquer que cette limite de température n'est jamais atteinte dans l'appareil de Kessler.

Il n'a pas actuellment à faire la critique de l'appareil mais il ne pense pas qu'on puisse obtenir avec son emploi un acide plus riche que 95,5 $^0/_0$. La richesse de l'acide est toujours obtenue aux dépens de la couleur de l'acide. Tous les appareils que je connais fournissent des acides colorés.

Sans doute la note qu'on vient de lire sera très utile aux praticiens ; il est à souhaiter néanmoins que les recherches continuent dans cette voie car il reste une quantité de faits douteux à éclairer.

M. Marshall répond qu'en ce qui touche la densité des acides forts M. Guttmann a émis l'opinion que les chiffres de Pickering, quoique plus exacts que ceux de Lunge, laissaient encore à désirer. Ses recherches lui permettent de différer d'opinion.

Bien que ces titrages aient été faits avec le plus grand soin, les chiffres ne peuvent être cependant obtenus à plus de 0,05 $^0/_0$ pour les acides forts. Pour lui, il n'existe aucune raison de mettre en doute les chiffres de Pickering.

Il pense que M. Guttmann se méprend lorsqu'il assure qu'on ne peut trouver la raison de la couleur brune de l'acide. Il n'a pas rencontré de fortes quantités de matières organiques mais tous les chimistes savent bien qu'il suffit de traces de matières organiques pour colorer l'acide sulfurique et que le chiffre de 0,017 $^0/_0$ est plus que suffisant pour expliquer la couleur du « *reconcentré* ».

M. Guttmann pense que les différences dans les résultats obtenus avec le reconcentré et les acides impurs étaient dues au fait que des acides de rebut ou même l'acide nitrique avaient été ajoutés pendant l'opération de la reconcentration dans le but d'éliminer les impuretés organiques.

Je ferai remarquer, à ce propos, que l'acide nitreux dans le cours de l'opération est chassé. Les acides sur lesquels j'ai opéré ont été soigneusement analysés ; il n'a pas été trouvé de traces d'acides nitrique ou nitreux.

Détermination de la richesse de l'acide sulfurique.

Par **M. A. Marshall.**

(*Journal of the Society of chemical Industry*, 1511, 1902.)

Il y a quelques années j'ai lu devant la Société une note sur la préparation de solutions types d'acide sulfurique. Je proposais de prendre de l'acide sulfurique dilué dans la moitié de son volume d'eau, de déterminer la densité et par là déduire la richesse exacte au moyen d'une table ou d'une formule (1). La quantité requise de cet acide était pesée très exactement, puis ramenée à un volume donné.

J'ai des raisons de croire que ce mode opératoire a été généralement adopté parce qu'il présente un moyen convenable et exact de vérifier, par une voie absolument indépendante, les résultats de titrage obtenus par la méthode au bicarbonate.

Ces tables permettent de déterminer facilement la richesse d'un échantillon d'acide pur, c'est-à-dire d'un acide dans lequel la quantité d'impuretés autre que l'eau ne dépasse pas 0,01 $^0/_0$.

Une certaine quantité d'acide est pesée, puis l'eau est additionnée de manière à amener la teneur en acide sulfurique à 70-80 $^0/_0$, puis on détermine la densité. La richesse de l'acide dilué est alors déduite de la table, puis la densité est multipliée par le poids de l'acide dilué et divisé par le poids de l'acide initial ; on obtient ainsi la teneur en acide sulfurique.

Des titrages de contrôle donnent des chiffres qui ne diffèrent que de 0,01 $^0/_0$ en plus ou en moins.

Les résultats consignés dans la première note nous ont permis d'appliquer la méthode aux acides sulfuriques ordinaires en faisant intervenir une correction pour les impuretés minérales. Le *modus faciendi* diffère un peu suivant que l'on désire le pourcentage avec toute la rigueur possible ou bien avec une simple approximation.

Si l'on a besoin d'une grande exactitude, la détermination est faite comme il vient d'être dit pour l'acide pur avec cette différence que la teneur de l'acide dilué doit subir la correction due aux impu-

(1) *Journ, of the Soc. of Chem Ind.*, 1889, 4 et 1901.

retés minérales. L'acide dilué est soumis au repos pour permettre aux sulfates de plomb et de chaux de se déposer.

On prend alors la densité du liquide clarifié et une quantité mesurée est évaporée à siccité dans une capsule en platine pour déterminer la teneur en impuretés. Le pourcentage de l'acide est connue par les chiffres trouvés dans la table et de cette richesse on déduit 1,4 fois les impuretés minérales.

Un simple calcul donne alors la teneur en acide sulfurique.

Soit par exemple 54,764 grammes d'un acide que l'on dilue d'une quantité suffisante d'eau pour égaler 69,620 grammes.

Après évaporation on trouve 0,21 % de résidus d'où une densité de 1,6888 à 15°C. dans l'air correspondant à 76,20 %.

La vraie teneur est donc :

$$76{,}20 - 0{,}21 \times 1{,}4 = 75{,}91 = \text{richesse de l'échantillon}$$

$$75{,}91 \times \frac{69{,}62}{54{,}564} = 96{,}5\ \%,$$

exactement avec le chiffre du titrage 96,50.

Voici d'autres exemples.

	II	III	IV
Par ma méthode	95,74	96,14	96,42
Par titrage	95,71	96,09	96,47

S'il existe une quantité considérable d'arsenic dans l'échantillon, le pourcentage de l'anhydride arsénieux devra être multiplié par 1,6 et le produit soustrait comme il a été dit ci-dessus. L'échantillon II contient 0,07 % de As^2O^3.

Si l'on a besoin simplement de chiffres approximatifs, pour le contrôle du travail d'une usine, par exemple, le mode opératoire diffère quelque peu.

Au lieu de prendre le poids spécifique avec un pyknomètre, un hydromètre suffit.

D'autre part, les quantités d'eau à faire intervenir peuvent être mesurées au lieu d'être pesées.

Si le résidu minéral est connu approximativement comme c'est le cas dans les fabriques, il n'est pas nécessaire de le déterminer à chaque essai.

Excepté dans le cas du sulfate de sodium, les quantités des autres sulfates ne peuvent excéder quelques centièmes %. Donc lorsqu'une méthode déterminée met en œuvre, dans chaque cas, les mêmes quantités d'eau et d'acide, il devient possible de construire une table qui donnera pour chaque densité une richesse correspondante.

Cette richesse peut également être obtenue par la contraction qui se produit lorsqu'on fait le mélange avec de l'eau. L'estimation peut alors se faire sans l'emploi d'une balance ; des vases gradués suffisent.

Dans un flacon gradué de 300 centimètres cubes on verse 100 centimètres cubes d'eau, puis on pose un entonnoir dans le goulot du flacon et l'on verse rapidement 200 centimètres cubes d'acide sulfurique mesuré à 15°C. Le liquide est agité et refroidi à 15°C. et la contraction est mesurée en versant sur le mélange, à l'aide d'une burette, de l'huile de paraffine La table suivante donne la contraction pour des acides de différentes forces.

Discussion.

Le président dit que cette courte note est très intéressante spécialement en ce qui touche le titrage de la richesse par mesure de la contraction du mélange de l'acide avec l'eau. Il estime que cette idée est fort originale.

SO^4H^2 %	Contraction de 200 centimètres cubes acide + 100 centim. cubes d'eau	SO^4H^2 %	Contraction de 200 centimètres cubes acide + 100 centim. cubes d'eau
98	24,1	91	15,0
97	22,6	90	13,9
96	21,2	89	12,9
95	19,8	88	12,0
94	18,5	87	11,2
93	17,3	86	10,4
92	16,1		

L'industrie du carbure de calcium et ses rapports avec la chimie technique.

Par **M. O. Sandmann.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, XIV, p. 670)

Peu d'industries ont pris un développement aussi rapide que celle du carbure. De nombreuses fabriques se sont édifiées sur l'espoir qu'on avait de la concurrence victorieuse que ferait l'acétylène aux autres moyens d'éclairage. Bientôt, sur le continent, 120 000 chevaux de force furent utilisés à cette fabrication ce qui représente — en comptant qu'on produit 1 tonne de carbure par cheval et par an — 120 000 tonnes de carbure. Le recul fut rapide. De nombreuses explosions, dues pour la plupart aux défectuosités des appareils producteurs d'acétylène, furent attribuées par la presse au gaz lui-même et le discréditèrent auprès du public. Il en résulta aussi des ordonnances de police sévères qui restreignirent la diffusion de ce mode d'éclairage. Alors que pendant la première année les producteurs ne pouvaient suffire aux demandes et que les prix se maintenaient à plus de 700 francs la tonne, il se produisit, à la fin de l'année dernière, une baisse colossale. La surproduction énorme fit tomber le carbure à 250 francs la tonne et même plus bas — prix qui couvrait à peine les frais de fabrication. Il fallait maintenir le marché et remédier à un état de choses insoutenable qui aurait tôt ou tard amené la ruine de toute cette industrie. Presque toutes les fabriques allemandes, suisses, autrichiennes, norvégiennes et suédoises passèrent, en novembre dernier, une convention [1] (les nombreuses fabriques françaises ont formé un syndicat spécial) [2] Celle ci avait pour but de vendre les réserves de carbure de ses membres et d'autoriser une très faible production aux usines à qui leurs réserves ne permettaient pas de suspendre complètement leur fabrication On désigna, comme seul comptoir de vente la « Deutsche Gold-und Silberscheideanstalt à Francfort-sur-le-Mein. A mesure que la consommation s'élèverait, les usines arrêtées seraient autorisées à reprendre, les unes après les autres, leur marche, sans qu'elles puissent, dans l'intervalle, se désister de leur participation aux bénéfices obtenus [3]. Pour montrer combien la consommation de carbure a été relativement faible pendant cette dernière année, nous n'aurons qu'à citer la statistique des exportations et importations allemandes. En 1899 l'importation a été de 6 374 tonnes et l'exportation de 636,3 tonnes ; en 1900 on trouve 7 680,7 et 224,1 tonnes.

La mauvaise situation actuelle s'améliorerait d'un seul coup si l'on arrivait à construire une lampe portative à acétylène. C'est en effet contre le pétrole que l'acétylène doit lutter, sa lumière est plus belle et meilleur marché. Ce qui montre bien l'importance économique énorme qu'aurait une telle invention c'est la consommation annuelle de pétrole. On brûle, par an, en Allemagne 11 000 000 hectolitres de pétrole. Cette quantité, qui est presque entièrement importée, correspond, d'après le calcul [4], à 600 000 tonnes de carbure. On étudie actuellement avec succès la question de l'utilisation des gaz pauvres des hauts fourneaux pour l'alimentation des moteurs, procédé qui permettrait à l'Allemagne de préparer presque tout le carbure nécessaire à sa consommation. La société allemande de l'acétylène s'est si bien rendu compte de l'importance de ce point qu'elle a institué un prix de 1 000 marks pour récompenser l'inventeur d'une lampe portative réellement pratique, et cela sans imposer aucune condition quelconque. Les qualités de cette lampe doivent être les suivantes : elle doit pouvoir brûler durant six heures au moins avec une clarté minima de 20 bougies, ne donner aucun dégagement après extinction, ne pas donner d'odeur, n'être pas difficile à remplir et à nettoyer, être munie enfin d'un dispositif pour la purification de l'acétylène, permettant d'y brûler toutes les sortes de carbure. Le carbure renferme plus ou moins de phosphure de calcium et l'acétylène, en brûlant, dégage des vapeurs d'acide phosphorique. Les difficultés à vaincre sont si grandes que le prix ne sera peut-être jamais décerné.

On conçoit qu'à l'heure actuelle on soit préoccupé de chercher d'autres applications du carbure et de l'acétylène. Les résultats obtenus dans cette voie sont déjà très intéressants au point de vue chimique.

Warren [5], en 1897, s'est déjà occupé des propriétés réductrices du carbure. Grâce à ce composé il réduisait les oxydes de fer, de plomb, d'étain, de cuivre, de manganèse, de nickel, de molybdène et de tungstène qui, en présence d'un excès de carbure de calcium, donnent des alliages avec le calcium. Il a aussi effectué la réduction des chlorures. Goldschmidt [6] a employé le carbure au lieu d'aluminium dans son procédé métallurgique. Fröhlich a aussi essayé de rendre cette réaction pratique. D'après les indications que cet auteur a données à la séance générale de la Société des acétylénistes allemands, on mélange avec du carbure les produits de grillage ou de lessivage des minerais et, en chauffant à une température peu élevée, on obtient le métal pur ou des alliages. Par tonne de métal, il faut 100 à 250 kilogrammes de carbure. C'est à tort que Neumann [7] considère ce procédé comme sans valeur industrielle parce qu'il ne s'applique qu'à la réduction des chlorures et des oxydes. La déshydratation des premiers serait coûteuse ; on pourrait, pour les oxydes, employer directement les

(1) *Acetylen in Wiss. u. Indust.*, **1900**, p. 535.
(2) *Journal de l'Electrolyse* **1901**, n° 110, p. 8.
(3) *Zeits. fur Calciumcarbidfabrik. u. Acetylen*, **1901**, p. 433.
(4) *Acetylen in Wiss. u. Ind.*, **1899**, p. 301.
(5) *Chem. News.*, **1898**, 85, 2.
(6) *Zeits. für Elek.*, IV, 494.
(7) *Chem. Zeit.*, **1900**, p. 1013.

résidus de grillage, mais tous les minerais accessoires seraient réduits en même temps. Neumann tient pour plus avantageuse la réduction au charbon pour les métaux ordinaires ; pour les métaux rares, il préfère le procédé à l'aluminium, de Goldschmidt, plus propre et plus élégant. En opposition avec Fröhlich, il trouve qu'il faut 342 kilogrammes de carbure par tonne de cuivre. Neumann admet qu'on réduit facilement par le carbure un mélange d'oxyde et de chlorure, cela d'après l'équation :

$$2\,M^2O + 2\,MCl + CaC^2 = 3\,M^2 + CaCl^2 + 2\,CO$$

En réduisant un mélange d'oxyde et de chlorure de métaux différents on obtient des alliages : Du bronze à partir de chlorure de cuivre et d'oxyde d'étain, ou d'oxyde de cuivre et de chlorure stanneux ou stannique, du laiton à partir de chlorure de cuivre et d'oxyde de zinc ou d'oxyde de cuivre et de chlorure de zinc, etc. Geelmnyden [1] réduit aussi les sulfures par le carbure. D'après lui on réduit ainsi la pyrite en fer et sulfure de calcium.

On devait penser à utiliser, pour la chimie organique, le carbone du carbure. Dans ce sens, les brevets de Frank et Caro [2] (D.R.P 88363, 92587, 95060, 116087 et 116088) sont d'un intérêt tout spécial. Ils reposent sur la propriété du carbure de fixer de l'azote au rouge sombre, en présence de vapeur d'eau. Ce procédé doit être exploité par la « Gold und Silberscheideanstalt ». Cette réaction s'effectue suivant l'équation :

$$R^2C^2 + Az^2 = R^2C^2Az^2$$

dans d'autres conditions, il se forme de la cyanamide [3] (D.R.P. 108971) :

$$R^2C^2 + Az^2 = R^2CAz^2 + C$$

Un autre procédé, déjà employé dans l'industrie, est la préparation de noir de fumée à partir de l'acétylène. Ce noir d'acétylène a, sur les autres noirs de fumée, l'avantage d'être excessivement fin, complètement exempt de matières organiques, très noir et très couvrant. Il est très apprécié pour la fabrication des encres de Chine et d'imprimerie. On ne peut, cependant, le préparer dans des chambres car, vu sa légèreté et sa sécheresse, il ne dépose pas mais envahit les ateliers.

D'après le brevet D.R.P. 103862 de L.J.E. Hubon [4] on comprime, à une pression de 3 à 5 atmosphères, de l'acétylène dans des récipients d'aciers timbrés à 200 atmosphères, on l'y décompose au moyen d'étincelles électriques ou d'un fil métallique chauffé électriquement. L'acétylène se décompose instantanément en charbon amorphe et hydrogène et la pression s'élève à 40 atmosphères Frank [5] (D.R.P 112416) fait passer en tube chauffé au rouge un mélange d'oxyde de carbone ou d'acide carbonique et d'acétylène, ou le traite par l'étincelle électrique. Ou bien encore il dirige, sur du carbure chauffé au rouge de l'acide carbonique ou de l'oxyde de carbone. Les réactions ont lieu suivant les équations :

$$C^2H^2 + CO = H^2O + 3\,C$$
$$2\,C^2H^2 + CO^2 = 2\,H^2O + 5\,C$$
$$CaC^2 + CO = CaO + 3\,C$$
$$2\,CaC^2 + CO^2 = 2\,CaO + 5\,C$$

on gagne ainsi le carbone de CO^2 ou de CO, ce qui augmente le rendement.

Bergmann sépare le carbone de l'acétylène à l'état de graphite en le traitant par un oxydant, par exemple l'eau oxygénée. Dans ce cas l'hydrogène libéré s'oxyde en eau.

Erdmann [6] obtient du graphite par un autre procédé. Il a observé que le cuivre décompose catalytiquement, à 400° ou 500°, l'acétylène en ses éléments. En réglant convenablement la température, la réaction est assez lente pour que le carbone se dépose à l'état cristallin.

On a abandonné les espérances qu'on avait eues d'employer l'acétylène pour la préparation de l'alcool ou du benzène ou comme produit initial pour les colorants d'aniline. Le prix élevé de l'acétylène rend jusqu'ici ces applications impossibles. Les travaux d'Erdmann [7] sur la préparation de l'aldéhyde et ceux sur celle du phénol à partir de l'acétylène ont néanmoins un grand intérêt scientifique.

Il n'a non plus, naturellement, pas manqué d'idées absurdes, on a proposé l'emploi du carbure pour la purification des sucres, des huiles grasses, etc.

En résumé, on ne peut jusqu'ici considérer comme industrielles, à partir du carbure, que les préparations des cyanures et du noir de fumée. On peut cependant espérer, en raison de l'intérêt qui s'attache au carbure et à l'acétylène, voir surgir bientot de nouvelles applications, ce qui serait très heureux en face de la surproduction actuelle.

---

(1) *C. R.* **130**, 1026.
(2) *Zeits. f. ang. Chem.*, **1896**, p. 572 ; **1899**, p. 45 ; **1900**, p. 1276.
(3) *Zeits. f. ang. Chem.*, **1900**, 145.
(4) *Ibid.*, **1899**, 770.
(5) *Ibid.*, **1900**, 723.
(6) *Acetylen in Wiss. u. Ind.*, **1898**, p. 72.
(7) *Acetylen in Wiss. u. Ind.*, **1899**, pp. 10 et 71.

CHIMIE ANALYTIQUE APPLIQUÉE

Note sur la détermination du molybdène dans l'acier [1]

Par **M. George Auchy**

(*Journal of the American Chemical Society*, XXIV)

Jusqu'à ces derniers temps, le chimiste n'a pas eu souvent à déterminer le molybdène dans l'acier, mais à l'avenir, cette détermination se rencontrera fréquemment.

Les chimistes qui font des essais d'acier et qui sont habitués à déterminer indirectement le phosphore d'après le dosage volumétrique de l'acide molybdique dans le précipité jaune, au moyen du zinc et du permanganate trouveraient que c'est là aussi, la méthode la plus simple et la plus commode pour déterminer le molybdène dans l'acier; en séparant d'abord, bien entendu, le molybdène du fer au moyen d'ammoniaque ou de soude. La question à résoudre est celle-ci : Le molybdène peut-il être complètement séparé du fer au moyen d'une seule précipitation par l'ammoniaque ou la soude caustique?

On s'apercevra à l'expérience qu'on ne peut songer à employer l'ammoniaque, du moins en excès modéré seulement. Mais les résultats donnés plus loin, indiquent que la soude caustique convient assez bien, mais non parfaitement pour les usages pratiques. Cependant, Ibbotsen et Brearly ont effectué des séparations parfaites au moyen de ce réactif. Dans ces essais, le molybdène a été déterminé par voie gravimétrique dans une partie aliquote du filtrat.

	°/c	°/o	°/o	°/o
Molybdène présent	5,23	5,23	5,23	5,23
Molybdène trouvé	5,26	5,14	5,18	5,22

Dans les essais suivants, le molybdène du filtrat a été déterminé par voie volumétrique, zinc et permanganate.

Numéros	Molybdène présent °/o	Molybdène trouvé °/o	Numéros	Molybdène présent °/o	Molybdène trouvé °/o
1.	5,23	5,14	3.	1,05	1,07
2.	5,23	5,14	4.	2,10	2,11

L'auteur a procédé comme il suit : l'acier est traité par un fort excès d'acide nitrique concentré et un peu de chlorate de potasse (si le chrome est présent) comme c'est ordinairement le cas; on élimine l'acide nitrique par évaporation, on le fait bouillir avec l'acide chlorhydrique concentré et on l'évapore à siccité pour séparer la silice ; on le reprend par l'acide chlorhydrique concentré et on évapore jusqu'à formation d'écume, 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré sont ensuite dilués avec de l'eau de manière à former un volume de 20 centimètres cubes, ajoutés et chauffés pour effectuer la dissolution complète. Le volume du liquide est ensuite amené à 50 centimètres cubes qu'on verse peu à peu en agitant dans 20 grammes de soude caustique dissoute dans 100 centimètres cubes d'eau dans un flacon d'Erlenmeyer de 12 onces, dont le trait marque 300 centimètres cubes. Le liquide est dilué jusqu'à ce trait et mélangé en agitant tout autour dans le flacon ; on laisse déposer et on filtre dans un flacon jaugé à 250 centimètres cubes jusqu'à ce que le trait soit atteint. Puis le liquide est transvasé dans une capsule, acidifié au moyen d'acide sulfurique, réduit par l'ébullition jusqu'à un volume inférieur à 100 centimètres cubes et finalement traité comme dans les déterminations de phosphore en réduisant par le zinc et en titrant au permanganate.

L'essai à blanc est extrêmement important. Il est nécessaire de le faire avec un acier exempt de molybdène absolument de la même manière que l'essai véritable : même proportion d'acide chlorhydrique et même proportion de chrome. L'acide chlorhydrique de même que le chrome influencent l'essai à blanc, le premier, fortement, le second, légèrement.

	Permanganate
Essai à blanc, sans acide chlorhydrique	0,6
» » avec » »	1,2

Les résultats indiqués ci-dessous ont été obtenus à l'aide du dernier résultat fourni par l'esssai à blanc (sans addition de chrome), d'aciers renfermant la même proportion de chrome à l'état molybdène.

Numéros	Molybdène présent °/o	Molybdène trouvé °/o
1	1,05	1,12
2	2,61	2,65
3	5,23	5,35

(1) Lue à la réunion de la Section de Philadelphie de la Société chimique américaine le 16 janvier 1902.
(2) *Chemical News*, 82, 2 137.

Quoique la majeure partie du chrome soit précipitée avec le fer, il semblerait d'après ces résultats qu'il en entre suffisamment en solution pour influencer légèrement le résultat final de la titration. D'où la nécessité de sa présence dans l'essai à blanc.

Dans la méthode gravimétrique, le premier précipité de molybdate de plomb est toujours contaminé par un peu de chromate.

Détermination du manganèse dans le fer

Par MM. **William A. Noyes and G. Harry Clay**

(*Journal of the American Chemical Society* XXIII)

Le procédé que nous décrivons ici n'implique pas de principes nouveaux. C'est une combinaison de plusieurs procédés différents et qui, du moins à notre connaissance, n'a pas été employé jusqu'ici.

Réactifs

Sulfate de fer et d'ammonium. — Dissoudre 8,56 gr. de sulfate de fer et d'ammonium cristallisé dans de l'eau contenant 40 centimètres cubes d'acide sulfurique dilué (25 %) et porter le volume à 1 litre.

Permanganate de potassium. — Une solution type de concentration telle que 1 centimètre cube corresponde à environ 0,001 gr. de fer. On trouve l'équivalent de manganèse pour la présente méthode en multipliant l'équivalent de fer par $\frac{55}{112}$.

Acétate de sodium. — Trente grammes d'acétate de sodium cristallisé, trente centimètres cubes d'acide acétique à (30 %) et 170 centimètres cubes d'eau.

Eau de Brôme. — Solution saturée.

Dissoudre 1,5 gr. de l'échantillon dans 25 centimètres cubes d'acide nitrique (poids spécifique 1,20) ou dans 20 centimètres cubes d'acide nitrique et 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique (Poids spécifique 1,12). Chauffer jusqu'à dissolution, transférer dans un flacon de 300 centimètres cubes, ajouter une solution de carbonate de sodium jusqu'à ce que le contenu devienne presque neutre, puis une émulsion d'oxyde de zinc qu'on introduit lentement jusqu'à ce qu'il se forme un précipité d'hydroxyde ferrique. Deux minutes après ajouter un excès d'oxyde de zinc (1). Porter le volume à 300 centimètres cubes. Mélanger en transvasant plusieurs fois dans une capsule sèche et filtrer sur un filtre sec.

Prélever 200 centimètres cubes du filtrat, ajouter 20 centimètres cubes de la solution d'acétate de sodium et 40 centimètres cubes d'eau de brôme. Chauffer presque à ébullition en remuant de temps en temps et en ajoutant au besoin de l'eau de brôme jusqu'à ce que le précipité de bioxyde de manganèse se sépare. Filtrer et laver. Il n'est pas nécessaire d'enlever le précipité qui adhère à la capsule, mais il faut rincer avec soin la capsule elle-même. Placer la capsule sous l'entonnoir qui contient le précipité et verser avec une burette sur ce dernier la solution de sulfate de fer et d'ammonium jusqu'à ce que la dissolution soit complète. Pendant cette opération dissoudre de temps à autre le précipité à l'aide du filet d'eau d'une pissette. On ne doit pas employer plus de 20 centimètres cubes de la solution à moins que le manganèse n'excède 0,4 %.

Laver le filtre et titrer le filtrat au moyen de la solution de permanganate-type. La différence entre le nombre de centimètres cubes de permanganate employé et la quantité qu'aurait nécessité le sulfate de fer et d'ammonium employé (si du bioxyde de manganèse n'y avait été dissous) multipliée par l'équivalent de manganèse de la solution donnera la proportion de manganèse dans un gramme de fer.

Quand on a expérimenté la méthode, on a rencontré de très sérieuses difficultés pour obtenir une solution de fer exempte de manganèse. Tous les échantillons de sulfate de fer et de minerais de fer qui étaient à notre disposition renfermaient une certaine quantité de cet élément. Finalement on a reconnu qu'un échantillon d'alun de fer et d'ammonium était exempt de manganèse et il a été possible de préparer une solution de sulfate ferrique exempte de manganèse en précipitant une solution du sel, au moyen d'hydroxyde de sodium, en lavant par décantation et en dissolvant dans l'acide sulfurique. Une solution de manganèse de concentration donnée a été préparée en dissolvant une quantité déterminée de permanganate de potassium dans l'eau en décolorant à peine par l'acide sulfureux et en portant le tout à un volume déterminé. Une certaine quantité de la solution de fer renfermant 1,5 gr. de fer a été mélangée avec une quantité mesurée de la solution de manganèse et le manganèse a été déterminé par le procédé décrit plus haut. Les résultats ont été les suivants, exprimés en pour cent de fer présent.

Manganèse employé	Manganèse trouvé
0,100	0,109
0,300	0,300
0,300	0,300
0,500	0,490
0,700	0,687
0,700	0,681
0,900	0,897
1,100	1,090

(1) G. Auchy. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 18, 998.

Pour reconnaître si l'évaporation au moyen de l'acide sulfurique était nécessaire pour chasser l'acide nitrique employé pour la dissolution, comme on le fait dans le procédé de Volhard, on a analysé deux échantillons de fer, premièrement en faisant la dissolution dans l'acide nitrique, suivie de l'évaporation au moyen de l'acide nitrique et précipitation directe. On a obtenu les résultats suivants.

I

	Acide nitrique et sulfurique	Acide nitrique
	0,335	0,334
	0,348	0,326
	0,332	0,329
Moyenne	0,338	0,333

II

	0,392	0,404
	0,408	0,412
Moyenne	0,400	0,408

Il est évident que l'évaporation au moyen de l'acide sulfurique est inutile et que le gain réalisé compense presque, sinon tout à fait, la précipitation supplémentaire si l'on fait la comparaison avec la méthode de Volhard.

Comme on est plus assuré d'obtenir la dissolution complète, pour certains fers, dans un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique que dans l'acide nitrique seul, M. R. C. Warren a fait quelques déterminations comparatives avec ces deux dissolvants.

I

	Acide nitrique	Acides nitrique et chlorhydrique
	0,189	0,207
	0,196	0,213
	0,207	0,207
	0,210	—
Moyenne	0,200	0,209

II

	0,302	0,306
	0,310	0,302
Moyenne.	0,306	0,304

La précipitation du bioxyde de manganèse paraît se produire plus facilement dans la solution où l'on a employé l'acide chlorhydrique.

Cette méthode présente une plus grande ressemblance que toutes les autres avec la méthode de Volhard, telle que Blair l'a décrite dans son analyse chimique du fer (Chemical Analysis of Iron). Elle a l'avantage d'éviter l'évaporation au moyen de l'acide sulfurique pour détruire la matière charbonneuse, qui est nécessaire par cette méthode. Elle donne aussi une réaction finale très nette. Non seulement il est très difficile de saisir la réaction finale quand on titre une solution de manganèse neutre par le permanganate, mais celle-ci reste indécise par suite de l'action catalytique du bioxyde de manganèse qui produit la décomposition du permanganate de potasse (1).

Modification de la méthode de Rose pour séparer le cobalt et le nickel

Par **M. R.-L. Taylor**

(*Chemical News*, 1902, 85 (2206) 117)

La méthode de Rose améliorée par Henry consiste à ajouter du carbonate de baryum et du chlore (ou du brome) à la solution légèrement diluée des deux métaux et à laisser reposer, en agitant fréquemment, pendant 12 à 18 heures. Le cobalt se précipite à l'état de sesquioxyde, tandis que le nickel reste en solution. Selon l'auteur, la séparation lente du cobalt est due au gaz carbonique qui se forme dans la solution, lorsqu'on ajoute le carbonate de baryum au liquide acide. On prétend qu'en employant une solution neutre, la précipitation du cobalt est complète au bout de quelques minutes et qu'on peut obtenir d'excellents résultat quantitatifs. Si la solution est acide, il faut la neutraliser au moyen de carbonate de soude, puis la faire bouillir pour éliminer tout le gaz carbonique et ensuite refroidir avant d'ajouter le carbonate de baryum et l'eau de brome.

(1) Morse, Hopkins and Walker. — *Am. Chem. J.*, 18, 401.

Sur la détermination du titre des solutions de permanganate au moyen du fer

Par **MM. H. Thiele** et **H. Deckert.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, XIV, p. 1233).

On se sert souvent de fer pour déterminer le titre des solutions de permanganate, à cause de la commodité de cette méthode, bien qu'on sache qu'elle n'est pas très exacte ; en effet la teneur du métal en fer pur et assez variable. Treadwell [1] a montré que le pouvoir réducteur du fer pouvait correspondre à 100,38 % Fe., de sorte qu'en admettant la teneur 99,8 % Fe, on pouvait commettre une erreur de 0,6 %. On pourrait croire, à l'ouïe de ce résultat, qu'on a employé, pour l'obtenir, une qualité de fer très impure et qu'il est impossible d'en obtenir de semblable en se servant du fer « chimiquement pur » qu'on trouve dans le commerce. Le travail qui suit a pour but de montrer que ce n'est pas le cas en réalité. Nous avons étudié les substances suivantes :

Acide oxalique provenant de la fabrique Kahlbaum, recristallisé et pressé dans une presse de Witt entre des feuilles de papier à filtrer jusqu'à ce que le produit fut suffisamment sec pour ne plus adhérer au papier (acide oxalique I).

Acide oxalique provenant de la fabrique Merk, traité cinq ans auparavant comme le précédent et conservé depuis cette époque dans un flacon ordinaire (acide oxalique II).

Fer I, soit fil de clavecin en acier, de 0,4 mm. de diamètre.
Fer II, Ferrum métallic. foliat.
Fer III, id. id. in lamin. pro analysi.
Fer III *a*, Fer III traité par la méthode indiquée dans le traité d'analyse de Kühling.
Fer IV, fil de fer pour attacher les fleurs, de 0,26 mm. de diamètre.

On a dissous le fer II, on en a séparé le manganèse, on a précipité par l'ammoniaque et calciné. Le produit obtenu a été réduit par l'hydrogène, d'abord dans un creuset de Rose, ensuite à la plus haute température possible, dans un tube en porcelaine peu fusible. L'hydrogène employé était préparé par action de « *zincum metallic. purriss.* » sur de l'acide sulfurique pur. Avant d'arriver à l'oxyde de fer, il traversait deux flacons laveurs, l'un renfermant une solution de nitrate d'argent, l'autre de l'acide sulfurique concentré.

Les divers échantillons de fer ont été dissous dans un petit ballon muni d'une soupape de Bunsen, sauf le fer III *a*. La dissolution a, dans ce dernier cas, été effectuée dans un petit ballon muni d'un tube de verre doublement recourbé. L'extrémité libre du tube plongeait dans une solution de bicarbonate de soude. Conformément aux recommandations de Kuhling on n'a chauffé que faiblement, dans ce cas, c'est-à-dire pas même jusqu'à l'ébullition. Pour toutes les expériences on a employé les mêmes quantités d'un même acide sulfurique. Les deux séries d'essais ont été effectuées en un mois. Le titre de la solution de permanganate qui, au préalable, avait été filtrée sur de l'amiante après 8 jours de repos à l'obscurité, a varié 3/10 000 de sa valeur pendant ces 4 semaines.

Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux suivants :

Grammes de substance correspondant a 100 centimètres cubes de permanganate

Série	Température	Acide oxaliqne I	Calculé en fer	Réduit à 20°	Moyenne	Série I réduite à la série II
I	23,3	1,1110	0,9872	0,9879	0,9877	0,9868
	23,4	1,1109	0,9871	0,9879		
	23,5	1,1107	0,9869	0,9877		
	23,2	1,1107	0,9869	0,9876		
	24,0	1,1105	0,9867	0,9876		
	23,8	1,1105	0,9867	0,9876		
	23,8	1,1104	0,9866	0,9875		
II	19,7	1,1110	0,9872	0,9871	0,9870	0,9870
	19,7	1,1109	0,9871	0,9870		
	20,5	1,1107	0,9869	0,9870		
	20,6	1,1107	0,9869	0,9870		
		Acide oxalique I				
	19,7	1,1096	0,9859	0,9858	0,9856	0,9856
	19.8	1,1090	0,9854	0,9854		

(1) *Cf.* Lunge-Bæckmann. *Techn. Untersuchungsmethoden*, I. 101.

		Fer I				
I	22,8	0,9934		0,9940	0,9941	0,9932
	22,9	0,9935		0,9941		
	23,4	0,9933		0,9941		
	23,5	0,9931		0,9939		
	23,4	0,9933		0,9941		
	23,5	0,9933		0,9941		
	23,3	0,9935		0,9942		
II	19,7	0,9929		0,9928	0,9929	0,9929
	20,7	0,9929		0,9930		
	20,7	0,9929		0,9930		
		Fer II				
I	23,3	0,9841		0,9848	0,9849	0,9840
	23,4	0,9839		0,9847		
	23,4	0,9841		0,9849		
	23,7	0,9843		0,9851		
	23,8	0,9843		0,9852		
II	19,7	0,9841		0,9840	0,9840	0,9840
	20,6	0,9839		0,9840		
		Fer III				
I	23,9	0,9816		0,9825	0,9826	0,9817
	23,7	0,9819		0,9827		
	23,9	0,9816		0,9825		
	23,2	0,9818		0,9825		
	23,4	0,9818		0,9826		
II	19,7	0,9818		0,9816	0,9816	0,9816
	20,6	0,9814		0,9815		
		Fer III				
II	17,0	0,9804		0,9807	0,9807	0,9807
	17,0	0,9798		0,9804		
		Fer IV				
II	20,6	0,9861		0,9862	0,9863	0,9863
	20,6	0,9863		0,9864		
		Fer réduit				
II	21,0	0,9871		0,9873	0,9872	0,9872
	21,1	0,9870		0,9872		
	21,0	0,9869		0,9871		
	21,0	0,9868		0,9870		

Dans le tableau suivant on a consigné, exprimés en fer, ces divers résultats :

	Série	Acide oxalique I = 100 %	Fer réduit = 100 %
Acide oxalique I	I	100,02	100,04
Acide oxalique I	II	100,00	100,02
Acide oxalique II	II	100,14	100,16
Fer I	I	99,38	99,40
Fer I	II	99,41	99,43
Fer II	I	100,31	100,33
Fer II	II	100,31	100,33
Fer III	I	100,54	100,56
Fer III	II	100,59	100,57
Fer III *a*	II	100,64	100,66
Fer IV	II	100,07	100,09
Fer réduit	II	99,98	100,00

Il résulte de ces faits que les erreurs qu'on peut commettre en se servant des sortes de fer vendues comme pures dans le commerce, sont souvent plus importantes que lorsque l'on emploie le fil de clavecin ou le fil à fleurs. Quand on admet que le fer est à 99,6, l'erreur peut atteindre presque 1 %; si l'on admet 99,8 l'erreur peut être voisine de 0,8 %. En ne chauffant pas jusqu'à l'ébullition, on augmente l'erreur de 0,1 % environ (III *a*).

Les titrations à l'acide oxalique sont tout à fait suffisantes pour la pratique; elles sont très concordantes même lorsqu'on emploie des échantillons du produit totalement différents.

Sur la prétendue réaction de l'acide nitreux sur la brucine

Par **M. G. Lunge**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, XV, p. 1)

Dans ses remarquables travaux sur l'analyse des eaux (1), M. L. W. Winkler décrit la méthode colorimétrique, que j'ai indiquée et mise au point en collaboration avec Lwoff (2), pour déterminer de très petites quantités d'acide nitrique et de nitrates. Il a obtenu de très bons résultats avec ce procédé qui repose sur la coloration jaune que donne, au bout d'un certain temps à froid, immédiatement à chaud, la brucine en présence d'acide nitrique.

Mais il ajoute : « Mes expériences montrent que l'acide nitreux se comporte, vis-à-vis de la brucine en solution sulfurique, exactement comme l'acide nitrique. La solution de brucine donne la même coloration lorsqu'on l'additionne de quantités équivalentes d'acide nitrique ou d'acide nitreux. Pour ces essais nous avons employé une solution de nitrite de soude (préparé par réaction du chlorure de sodium sur le nitrite d'argent) renfermant 5 milligrammes Az^2O^3, équivalant à 7,1 milligrammes Az^2O^5, par litre. La quantité de Az^2O^3 trouvée, exprimée en Az^2O^5, fut de 6,5 milligrammes Si donc l'eau contient de l'acide nitreux, il faut soustraire cet acide de la quantité d'acide nitrique déterminé par cette méthode.

Ces faits sont en contradiction absolue avec nos recherches ; nous nous sommes convaincus de la façon la plus formelle que la brucine ne donne pas cette réaction colorée avec l'acide nitreux (3). Jusqu'à ce moment, tous les savants admettaient tacitement que la brucine donnait aussi la réaction colorée avec l'acide nitreux et l'on ne connaissait aucun réactif permettant de déceler qualitativement de petites quantités d'acide nitrique en présence d'acide nitreux. C'est par la brucine même que nous avons rempli cette lacune.

Ce différent entre Winkler et nous ne peut être tourné ; seul l'un de nous a raison.

J'ai repris ces expériences et démontrerai par ce qui suit que la brucine ne donne pas de réaction colorée avec l'acide nitreux tant que celui-ci ne s'est pas transformé en acide nitrique.

Il est plus difficile qu'on ne le croit généralement de se procurer un nitrite absolument exempt d'acide nitrique. Il va de soi que les nitrites de soude ou de potasse vendus dans le commerce comme chimiquement purs, ne remplissent pas cette condition. On s'est depuis longtemps, servi de nitrite d'argent qu'on fait cristalliser et purifie facilement en raison de sa faible solubilité dans l'eau froide. De fait, ce composé est très commode pour les essais quantitatifs et je l'ai employé avec succès dans mes recherches sur le nitromètre (1878). Mais la séparation totale des dernières traces de nitrate d'argent est très difficile. Un nitrite d'argent purifié avec beaucoup de soin, considéré comme chimiquement pur, donnant à l'analyse 70,04 % Ag. au lieu de 70,098 %, donna encore, avec la brucine, la réaction du nitrate. On doit bien tenir compte qu'une différence de 0,06 % sur la teneur en Argent correspond à une teneur en $AgAzO^3$ beaucoup plus forte.

Mais c'est bien pis avec les solutions aqueuses. On sait que l'acide nitreux libre, en solution aqueuse diluée, s'oxyde si rapidement en acide nitrique qu'on peut dire presque que la réaction est instantanée. Mais les solutions des nitrites alcalins sont aussi très peu stables, et d'autant moins qu'elles sont plus diluées. Il m'est arrivé de ne plus trouver trace d'acide nitreux dans une solution renfermant 1 milligramme par litre de $NaAzO^2$ préparée depuis quelques semaines ; et pourtant j'avais employé le réactif de Griess, le plus sensible, peut-être, de tous. On ne peut donc pas considérer, comme l'a fait Winkler, qu'une solution à 5 milligrammes par litre, préparée par réaction de nitrite d'argent sur le chlorure de sodium, soit absolument exempte de nitrate. Même si, par extraordinaire, son nitrite d'argent n'avait pas renfermé trace de nitrate, on ne peut dire quelle proportion de nitrite s'est transformée en nitrate, en solution aussi diluée. Quand on n'emploie pas de l'eau entièrement privée d'air par une longue ébullition (et Winkler ne parle pas de ce point) il se forme, au bout de très peu de temps, une quantité notable de nitrate.

Admettons un instant que Winkler ait préparé ses solutions avec du nitrite d'argent absolument pur, fraîchement préparé, exempt de nitrate et avec de l'eau bouillie — toutes choses dont il ne dit rien — ; par sa façon même d'opérer, l'acide nitreux pouvait s'oxyder. Quand on mélange une solution diluée de nitrite avec de l'acide sulfurique concentré, il faut la verser goutte à goutte en agitant continuellement De cette façon l'acide nitreux mis en liberté est instantanément transformé en acide nitrosylsulfurique. Au contraire s'il se trouve, même un laps de temps très court, en présence d'un excès d'eau, il s'oxydera partiellement en acide nitrique d'après l'équation de réaction :

$$3\,AzO^2H = AzO^3H + 2\,AzO + H^2O.$$

Il fallait néanmoins pour élucider complètement cette question, l'étudier de plus près. Notre point de départ, dans les recherches que nous avions entreprises Lwoff et moi, avait été de la nitrose exempte d'acide nitrique. Nous l'avions obtenue en dissolvant de l'acide nitrosylsulfurique dans de l'acide sulfurique pur. N'ayant pas de nitrose pure pour les expériences qui font l'objet de ce mémoire. J'ai pris un autre procédé.

Les points d'ébullition du nitrite (94° — 95°) et du nitrate (147° — 148°) d'amyle sont suffisamment éloignés l'un de l'autre pour qu'il ne soit pas difficile, par rectification, de purifier complètement le premier du second. De fait, c'est le résultat que j'ai obtenu sans difficulté. En ajoutant un peu de ce composé à de l'acide sulfurique concentré, il se produit une mousse assez forte pendant que l'éther

(1) *Zeitsch. f. ang. Ch.*, 1901, p. 586.
(2) *Ibid*, 1894, p. 346 et suiv.
(3) *Loc. cit.*, p. 347.

nitreux est saponifié. Il ne faut pas ajouter trop de nitrite d'amyle, sans quoi le liquide se colore en jaune ou en brun, la réaction devenant très violente. On obtient, par contre, une solution absolument incolore en additionnant du 1/5 de son volume d'eau de l'acide sulfurique pur à 95 % en lui ajoutant ensuite une ou deux gouttes de nitrite d'amyle. L'acide nitreux mis en liberté se dissout instantanément en donnant de l'acide nitrosylsulfurique. On obtient ainsi le radical nitrosyle sous une forme stable, ne donnant de l'acide nitrique que par addition d'une forte proportion d'eau.

Pour les essais avec la brucine, on procéda comme il suit :

On fit bouillir, durant trois heures, de l'acide sulfurique dit « chimiquement pur » avec du sulfate d'ammonium. Il ne donnait plus alors aucune réaction avec la diphénylamine. Il renfermait néanmoins encore de l'acide nitrique, car, en dissolvant 0,1 gramme de brucine dans 50 centimètres cubes d'acide, on obtenait une coloration rouge pâle, passant au jaune le jour suivant. Cela n'avait cependant aucune influence sur l'objet de nos recherches. En pratique, en effet, on n'ajoutait que 2 à 5 gouttes de cette solution à 5 centimètres cubes de l'acide sulfurique à étudier, ce qui ne lui communiquait aucune couleur appréciable.

Pour chacun des essais suivants, on diluait environ 3 centimètres cubes d'acide sulfurique avec 1/3 à 1/5 d'eau, on laissait refroidir puis on ajoutait deux gouttes de nitrite d'amyle. Cela correspondait à environ 40 milligrammes Az^2O^3. En réalité on ne peut admettre que tout le nitrite fut saponifié instantanément ; mais il se produit immédiatement une quantité d'acide nitrosylsulfurique assez forte pour qu'une solution d'iodure de potassium, qui ne se colorait pas par addition d'acide sulfurique pur, brunisse fortement dès qu'on y ajoutait la solution obtenue.

Additionnée de quelques gouttes de la solution sulfurique de brucine, ce liquide restait absolument incolore. Ajoutait-on alors une petite quantité d'acide nitrique — 0,5 milligrammes environ —, il se produisait immédiatement la coloration caractéristique rouge passant au jaune à la longue. Néanmoins la sensibilité de la réaction avec l'acide nitrique est moindre que lorsque l'on opère en l'absence d'alcool amylique ; dans ce dernier cas, il suffit de 0,1 milligramme Az^2O^3 pour produire la coloration. Mais comme l'on a environ 100 fois plus d'acide nitreux, sous forme d'acide nitrosylsulfurique, que d'acide nitrique, on doit conclure de cette expérience que l'acide nitreux ou les combinaisons qui donnent l'ion AzO^2, ne réagissent pas sur la brucine en solution sulfurique. Dans les cas où l'on a observé une réaction, celle-ci était due au fait que le nitrite employée renfermait du nitrate, soit originellement, soit par oxydation subséquente.

Mais j'irai encore plus loin. Avec 15 milligrammes $AgAzO^2$ chimiquement pur, 20 milligrammes NaCl pur et un litre d'eau bouillie, encore chaude, j'ai préparé une solution de nitrite de soude de titre presqu'exactement égal à celle de Winkler ; je l'ai laissée refroidir en ballon fermé et l'ai employée comme il suit, peu de temps après sa préparation :

A 3 centimètres cubes d'acide sulfurique, on ajoutait, en agitant soigneusement, 1 centimètre cube de solution de nitrite, on laissait refroidir puis on additionnait de 5 gouttes de solution de brucine. Il ne se produisit aucune coloration. De même en ajoutant la brucine à chaud.

Mais si l'on versait doucement sur le mélange obtenu 1/2 centimètre cube de la même solution de nitrite, il se produisait immédiatement, à la surface du contact des deux liquides, une forte coloration rose. C'est que là l'acide nitreux, mis en liberté en présence d'une forte proportion d'eau, avait donné de l'acide nitrique. En agitant doucement, la coloration gagnait toute la couche supérieure, puis passait au jaune par suite de l'échauffement. Le même phénomène se produisait lorsqu'on diluait l'acide sulfurique avec de l'eau, qu'on ajoutait de la brucine puisqu'on versait sur ce liquide 1/2 centimètre cube de la solution de brucine.

En traitant un centimètre cube de la solution de nitrite par quelques gouttes d'acide sulfurique pour mettre l'acide nitreux en liberté en lui permettant de s'oxyder, en mélangeant ce liquide avec de l'acide sulfurique concentré et en ajoutant 3 gouttes de brucine, on obtenait une forte coloration rouge, passant ensuite au jaune.

3 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré pur furent additionnés de 3 gouttes de brucine, il ne se produisit aucune coloration. A la surface du liquide on fit couler 1/2 centimètre cube d'eau : pas de coloration. On ajoute 1 centimètre cube de solution de nitrite, il se forme de l'acide nitreux dilué : forte coloration.

Lorsqu'au lieu d'employer une solution de brucine dans l'acide sulfurique concentré, on emploie cette solution diluée dans 10 volumes d'eau, il se produit une forte coloration car, alors, l'excès d'eau provoque la formation d'acide nitrique. Voici encore quelques expériences : On additionne 3 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré de 1 centimètre cube d'eau renfermant 0,01 mgr. $HAzO^3$, on laisse refroidir et on ajoute 5 gouttes de solution de brucine : forte coloration rouge-jaune. Même résultat si l'on opère avec 1 centim. cube de solution de nitrite renfermant, en outre, 0,01 mgr. $HAzO^3$. On verse goutte à goutte, en agitant 1 centimètre cube de solution de nitrite dans de l'acide sulfurique, on laisse refroidir et on ajoute 20 mgr. de brucine solide : pas de coloration. On ajoute alors une goutte d'eau renfermant une trace d'acide nitrique : forte coloration rouge.

Je ne saurais vraiment comment varier encore ces expériences pour mieux prouver ce qu'il en est. Toutes sont absolument nettes ; toutes prouvent d'une façon indubitable que la brucine ne donne de réaction colorée qu'avec l'acide nitrique et pas avec l'acide nitreux. Si l'on obtient la réaction avec un nitrite exempt de nitrate c'est que pendant la manipulation, il s'est formé de l'acide nitrique. C'est ce qui se passera toujours si, dès qu'il est mis en liberté, l'acide nitreux ne passe pas à la forme stable d'acide nitrosylsulfurique, grâce à un grand excès d'acide sulfurique. Pour prouver la présence d'acide nitrique en présence d'acide nitreux, il faudra prendre la précaution de transformer ce dernier en nitrose, ne pas le diluer avec de l'eau et le traiter par de la brucine dissoute dans de l'acide sulfurique suffisamment concentré. C'est sur ces bases qu'était établie la méthode que nous avons indiquée Lwoff et moi pour l'emploi de cette réaction qui est presque trop sensible.

VARIA

Sur l'élimination de la silice des solutions alcalines et en particulier de celles provenant de la fabrication de la cellulose.

Par MM. **G. Lunge** et **W. Lohöfer**.

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, XIV, p. 1102).

On a remplacé, en nombre de fabriques de cellulose, l'ancien procédé qui consistait à traiter sous pression le bois et la paille par des solutions de soude, par celui qui consiste à employer le sulfure de sodium. Ce composé exerce une action dissolvante supérieure à celle de la soude sur la lignine et les matières incrustantes et attaque moins la cellulose même.

On fait, en tous cas, une grande économie en régénérant la soude. On évapore les solutions, on calcine le résidu, qu'on redissout ensuite et qu'on caustifie ; la perte, à chaque opération, est de 10 à 15 $^0/_0$. Au lieu de compenser ce déchet par de la soude, on emploie alors simplement du sulfate de soude infiniment meilleur marché. Lorsqu'on évapore et calcine les matières additionnées de sulfate de soude, celui-ci est réduit partiellement par les matières organiques et donne du sulfure. Il se forme aussi une proportion notable de carbonate de soude qu'on caustifie par la chaux.

Quand on prépare la cellulose à partir du bois, la régénération de l'alcali n'est en somme qu'une question de combustible et de compensation des pertes en soude par du sulfate. Mais lorsque l'on traite la paille, la teneur de celle-ci en silice entre en ligne de compte. Le silicate de soude formé n'a, pour ainsi dire, pas d'action dissolvante sur le squelette de la fibre et charge inutilement la solution. Lors de la caustification par la chaux, il est en grande partie décomposé, mais il communique aux boues calcaires une consistance particulière qui en rend la séparation par filtration ainsi que le lavage très difficiles. Il est connu qu'il résulte de là de fortes pertes qu'on a cherché à éviter en étudiant maint procédé de séparation de la silice. Nous ne nous arrêterons pas aux méthodes préconisées de divers côtés, mais nous nous bornerons à indiquer celle que nous avons établie.

Il est évident que le procédé à employer doit être suffisamment bon marché et tel que la solution puisse encore être employée pour la fabrication de la cellulose. On pouvait d'abord penser à profiter du fait que l'acide carbonique décompose les silicates alcalins, mais il se présente là un inconvénient qui, dans les circonstances ordinaires, rend inutilisable en pratique cette réaction. La silice se précipite sous forme gélatineuse, et il est très difficile de la séparer de la solution. En opérant au laboratoire, à l'aide du vide, la filtration de 100 centimètres cubes du liquide obtenu, demande plusieurs heures, qu'on emploie du papier à filtrer ordinaire ou spécial ou des filtres d'amiante. En grand cela serait impraticable.

Il s'agissait donc de savoir, en premier lieu, s'il était possible de séparer la silice sous forme moins gélatineuse et plus facile à filtrer. La silice gélatineuse est un hydrate d'acide silicique. Plus anhydre elle doit posséder des propriétés physiques différentes. C'est un état qu'on peut atteindre en opérant à chaud ; mais l'ébullition sous la pression ordinaire ne donne pas une température suffisante. Nous pensâmes qu'on atteindrait le but proposé en effectuant la réaction sous pression. Un essai à 200° donna, en effet, un liquide facile à filtrer. Ce procédé n'était guère pratique, mais il montra la marche à suivre. On atteint pleinement le but cherché en élevant la température d'ébullition par la pression très modérée d'une demi atmosphère, au maximum.

L'appareil employé était le suivant : Un ballon à fond rond, en verre de Bohème résistant, de la capacité d'un litre environ est muni d'un bouchon de caoutchouc percé de trois trous. Par l'un d'eux pénètre un tube s'engageant assez profondément dans le ballon et servant à l'abduction de l'acide carbonique ; par le second, un thermomètre plongeant dans le liquide ; par le troisième, un tube débouchant d'une part, juste au-dessous du bouchon et recourbé en **U** d'autre part. Les branches du tube en **U** sont longues de 75 centimètres et remplies à mi-hauteur de mercure. Ce dernier tube sert à maintenir un excès de pression. L'ouverture libre de ce tube est réunie à un entonnoir par un tube de caoutchouc. Ce dispositif sert d'abord à remplir l'appareil et ensuite il fait l'office de soupape de sûreté. Pour ce dernier emploi, on recourbe le tube de caoutchouc vers la terre et on place l'entonnoir dans un large récipient de verre servant à recueillir le mercure, s'il était chassé du tube par suite d'une trop forte élévation de pression.

Pour effectuer un essai, on laisse d'abord le tube en **U** vide et on fait passer un courant d'acide carbonique pur dans l'appareil. Lorsqu'il ne sort plus que de l'acide carbonique, on verse du mercure dans le tube en **U** et on continue à faire arriver le gaz jusqu'à ce que la pression monte à 10 ou 15 centimètres. En chauffant alors, il y a précipitation de silice, absorption d'acide carbonique et, par conséquent diminution de pression. On recommence alors l'introduction d'acide carbonique, en élevant peu à peu la pression jusqu'à 40 centimètres. Une fois que l'ébullition sous pression à duré suffisamment longtemps, on arrête le courant gazeux, on rétablit la pression normale dans le ballon et on le vide.

I. *Essais avec le silicate de soude pur.* — *a*) On dilue avec 5 centimètres cubes d'eau, 5 centimètres cubes de solution concentrée de silicate de soude et on chauffe dans l'appareil ci-dessus décrit. Au commencement, il se sépare une masse vitreuse, solide, qui adhère ensuite au fond du ballon. Lorsque la solution entière se fut solidifiée depuis 1/4 d'heure environ, la pression devint telle que le fond du ballon gonfla à l'extérieur. Un second essai analogue donna le même résultat. La silice précipitée se

séparait facilement et totalement par filtration. Le filtratum parfaitement limpide renfermait encore un peu de silice.

b) On dilue avec 10 centimètres cubes d'eau, 5 centimètres cubes de verre soluble et on chauffe à l'ébullition (103°) environ pendant une heure. La silice séparée était peu gélatineuse, facile à filtrer complètement. Le filtratum renfermait encore un peu de silicate. Pendant l'ébullition il se produisit de violents soubresauts et la pression varia entre 20 et 30 centimètres de mercure.

c) On dilue avec 15 centimètres cubes d'eau, 5 centimètres cubes de verre soluble; on chauffe à l'ébullition (140°) sous 35 à 38 centimètres de pression. La silice, gélatineuse et laiteuse, reprise par l'eau bouillante était facilement et complètement séparable par filtration. Le filtratum renfermait encore un peu de silice.

d) On obtint encore le même résultat en chauffant 5 centimètres cubes de verre soluble dilués avec 50 centimètres cubes d'eau, sous la pression de 35 à 38 centimètres pendant 1 1/2 heure : silice gélatineuse, facile à filtrer; filtratum renfermant un peu de silice.

Il résulte de ces essais qu'à l'ébullition sous pression faible, les silicates solubles sont décomposés par l'acide carbonique de telle sorte que la silice mise en liberté est facile à séparer par filtration. La concentration de la solution de silicate n'a pas d'influence sur ce résultat.

Les expériences effectuées ayant donné de bons résultats, il restait à savoir comment se comportaient, dans des conditions analogues, les soudes qu'on obtient en pratique. Celles-ci, outre le silicate de soude renferment du carbonate, de l'hydrate, du sulfure, du sulfite, du sulfate, et des matières insolubles.

II. *Essais avec les soudes industrielles.* — On fit bouillir avec de l'eau 10 grammes de soude, provenant d'une fabrique de cellulose traitant la paille. Après une demi-heure d'ébullition on porta à 100 centimètres cubes avec de l'eau, le volume de la solution brun-foncé obtenue, et l'on versa le tout, avec la partie insoluble dans l'appareil à pression. Une fois la solution complètement refroidie, on dirigea de l'acide carbonique à sa surface. Il se produisit aussitôt une forte odeur d'acide sulfhydrique, qui disparut après quelque temps. On chauffa alors durant une heure à 103°-107°, sous 35-39 centimètres de mercure; ces variations de température et de pression proviennent des brusques soubresauts du liquide. A la fin de l'expérience, en rouvrant le ballon, l'odeur d'hydrogène sulfuré était de nouveau manifeste. La silice s'était séparée en flocons, elle était colorée en vert foncé par le résidu insoluble de la soude employée, elle se filtrait facilement.

Le départ d'hydrogène sulfuré nous donna à réfléchir. Il se pouvait que l'acide carbonique agisse d'abord sur le sulfure de sodium et, après l'avoir décomposé, sur le silicate. Cela n'aurait pas seulement pour inconvénient que l'hydrogène sulfuré, agissant comme gaz indifférent, diminuât la pression partielle de l'acide carbonique; mais on détruirait ainsi le sulfure de sodium qui est précisément le constituant de la soude important pour l'industrie que nous considérons. D'autre part, il se pouvait que l'hydrogène sulfuré put aussi réagir sur le silicate. Pour élucider ce point, on fit l'expérience suivante.

On fit bouillir 10 grammes de soude avec 100 centimètres cubes d'eau, on filtra la solution et, sans ajouter d'acide carbonique, on maintint, pendant 1 1/2 heure, le liquide à une ébullition tranquille, à 104°, sous 38 centimètres de mercure. Il ne se produisit aucune séparation ni aucune odeur d'acide sulfhydrique. On satura alors le liquide d'hydrogène sulfuré, puis on fit bouillir pendant une heure, sans pouvoir éviter de violents soubresauts, à 103°-106°, sous 35 à 40 centimètres de mercure. Dans ces conditions, il se produisit un précipité floconneux facile à filtrer.

Il résulte de cette expérience que, sous pression, la silice est séparée des silicates alcalins par l'acide sulfhydrique libre.

On sait que l'acide carbonique et l'acide sulfhydrique ont à peu près la même acidité. Pour chasser complètement l'acide sulfhydrique des sulfures, il faut employer un grand excès d'acide carbonique, au moins la quantité suffisante pour former du bicarbonate. Inversement, on peut éliminer beaucoup d'acide carbonique d'une solution au moyen de l'hydrogène sulfuré. Nous pouvons en conclure que l'acide carbonique agit à la fois sur les sulfures et sur les silicates. L'hydrogène sulfuré mis en liberté donne, avec le silicate, du sulfure et de la silice. Des trois composants initiaux : sulfure de sodium, silicate de sodium et acide carbonique il reste, à la fin de l'expérience, du sulfure non transformé, du carbonate de soude et de la silice.

L'expérience suivante montre qu'avec ce procédé, le sulfure n'est, pour ainsi dire, pas attaqué.

On fit bouillir sous pression, 10 grammes de soude en solution avec de l'acide carbonique. La silice fut séparée par filtration, lavée soigneusement sur le filtre et le volume du filtratum porté à 500 centimètres cubes. On titra 50 centimètres cubes de cette solution avec une solution décime-normale d'iode. Deux expériences effectuées ainsi donnèrent 15,13 °/₀ et 15,08 °/₀ de Na^2S dans la soude traitée. La soude à traiter en renfermait 15,54 °/₀. On réduirait encore sûrement cette faible perte de 0,44 °/₀ en mettant à la suite les uns des autres plusieurs appareils.

Pour démontrer que la silice était complètement précipitée, on procéda comme il suit :

On traita 10 grammes de soude comme précédemment, on filtra le liquide et dans celui-ci on détermina la silice en la précipitant par l'acide chlorhydrique. On ne trouva que 0,0126 gr. SiO^2. Celle-ci ne peut guère provenir de silicate non décomposé mais plutôt d'acide silicique libre, dissous dans la solution carbonatée. Liebig (1) a trouvé que, même sous la pression ordinaire, les silicates solubles sont totalement décomposés par l'acide carbonique, et Strückmann (2) a montré que l'acide silicique ainsi précipité est soluble dans 7350 parties d'eau.

Des expériences que nous venons de relater, il résulte que le traitement des solutions sodiques par l'acide carbonique sous pression est un moyen de séparer la silice sous une forme telle qu'elle filtre facilement et d'une façon suffisamment totale pour l'industrie.

(1) *Agriculturchemie*, 6e éd., p. 112. — (2) *Annalen*, XCIV, p. 341.

Essais de caustification des solutions obtenues par le procédé précédent

Dans l'industrie, la soude fondue est dissoute dans de l'eau, caustifiée par la chaux et les solutions obtenues rentrent dans la fabrication. Pour appliquer le procédé que nous venons d'indiquer, il était très important de savoir si l'on pouvait caustifier les solutions obtenues sans les filtrer ou si cette dernière opération était indispensable. Dans le premier cas on évitait une filtration coûteuse et le lavage ennuyeux de la silice. Mais il fallait savoir si l'on n'était pas alors obligé d'employer un excès de chaux, tel que son prix rendit illusoires les avantages de cette méthode.

Nous avons d'abord établi, avec du carbonate de soude pur, quel degré de caustification on obtient, dans des essais de laboratoire, avec un excès de chaux de 20 %, analogue à celui qu'on emploie industriellement.

Pour préparer le lait de chaux, on ajoutait un peu moins d'une solution concentrée de soude qu'il n'était nécessaire pour une précipitation complète à une solution de chlorure de calcium pur. On filtrait la chaux, on la lavait jusqu'à ce que le filtratum ne donnât plus la réaction du chlore et on l'additionnait d'un volume d'eau donné; 20 centimètres cubes de ce lait de chaux, titré lentement avec de l'acide chlorhydrique 1/5 N., à la phénolphtaléine, équivalaient à 46,42 cc. d'acide, ce volume de lait de chaux renfermait donc 0,25995 gr. CaO.

On fit alors les expériences suivantes :

1) On chauffa à l'ébullition durant 1 heure, en agitant continuellement, 5,8547 gr. de carbonate de soude, dissous dans 10 fois son poids d'eau, et 285,55 cc. de lait de chaux = 3,7117 gr. CaO.

Au bout de ce laps de temps on filtra la solution et on la titra en employant d'une part le méthylorange, d'autre part la phénolphtaléine comme indicateur. Le premier indicateur permet de titrer tout l'alcali, libre et carbonaté, le second, l'alcali libre et la moitié de l'alcali carbonaté. On trouva ainsi que les 96,08 % du carbonate avaient été caustifiés.

2) Un second essai, effectué dans des conditions identiques, avec 6,0017 de carbonate de soude et 3,8048 gr. CaO donna 96,02 %.

3) Un essai avec 5,0598 gr. Na^2CO^3 et 4,0097 (50 % d'excès de chaux) donna 98,48 %.

4) Un essai analogue au précédent avec 5,0389 gr. Na^2CO^3 et 3,9931 gr. CaO donna 96,30 %.

Pour obtenir un degré de caustification normal, il suffit donc, en petit, d'opérer avec un excès de chaux de 20 % et de chauffer à l'ébullition pendant une heure.

Pour les essais de caustification du silicate de soude, on employa la solution de silicate pur de densité 1,255 déjà utilisée. On porta à 500 centimètres cubes avec de l'eau 20 centimètres cubes de cette solution ; 50 centimètres cubes de cette solution, titrée au méthylorange, équivalaient à 24,74 cc. d'acide chlorhydrique N/5 et renfermaient, d'après deux analyses gravimétriques 0,4836 gr. SiO^2.

20 centimètres cubes du lait de chaux employé équivalaient à 49,76 cc. d'acide N/5 (indicateur phénolphtaléine).

La quantité de chaux, équivalant à la soude de 20 centimètres cubes de la solution de silicate, se calcule par la proportion : $49{,}76 : 20 = 247{,}40 : x$ d'où $x = 99{,}44$ cc. Les caustifications furent effectuées comme il suit :

1) *En filtrant la silice.* — On porta avec de l'eau, à 200 centimètres cubes, 20 centimètres cubes de la solution de silicate et on en précipita la silice, comme nous l'avons décrit précédemment, par l'acide carbonique sous pression. On filtra ensuite la silice et on la lava jusqu'à réaction neutre. On fit ensuite bouillir le liquide clair pendant une demi-heure pour chasser l'excès d'acide carbonique, on l'évapora jusqu'au volume de 100 centimètres cubes, puis on traita par 119,3 cc. de lait de chaux, c'est-à-dire avec un excès de chaux de 20 %. On chauffait à l'ébullition durant une heure, on filtrait le liquide sur un filtre sec et on le titrait en employant comme indicateur la phénolphtaléine et le méthylorange. On obtint ainsi, dans deux expériences, des degrés de caustification de 75,47 % et 76,43 % d'alcali total.

2) *Sans filtrer la silice.* — La solution de silicate était traitée directement après précipitation de la silice et sans filtration préalable par 119,3 cc. de lait de chaux. On obtint ainsi dans deux essais une caustification de 32,99 % et de 32,84 %.

Pour être complet, on examina si l'on obtenait de meilleurs résultats en opérant en présence de carbonate de soude. On se servit d'une solution renfermant parties égales de silicate et de carbonate. Comme on pouvait s'y attendre les résultats furent les mêmes.

En filtrant la silice on caustifia 74,00 — 74,47 % du total, sans filtrer 36,92 à 32,61.

Ces résultats s'expliquent par le fait que l'on n'a pas affaire au carbonate neutre, mais à un produit plus riche en acide carbonique et parce que la silice libre réagit sur la chaux. Ces deux réactions sont très vraisemblables, mais il faut encore les prouver expérimentalement.

Quel est, d'abord, le carbonate de soude qui se forme lors de la précipitation de la silice? Pour résoudre cette question, on traita sous pression, comme dans les essais précédents, une solution de carbonate neutre pur par l'acide carbonique. On fit ensuite bouillir vivement (pendant une demi-heure pour l'essai *a* et pendant une heure pour les essais *b* et *c*) la solution dans une capsule de porcelaine et on la laissait refroidir en flacon fermé. On titrait alors l'alcali avec le méthylorange comme indicateur et on dosait l'acide carbonique au moyen de l'appareil de Lunge et Marchlewski. Les résultats obtenus sont les suivants :

Essai *a*	Rapport moléculaire $\frac{Na}{CO^2}$	$= \frac{4}{2{,}99}$
» *b*	» » »	$= \frac{4}{2{,}98}$
» *c*	» » »	$= \frac{4}{2{,}95}$

En faisant agir à l'ébullition, sous une pression de 0,5 atmosphère, l'acide carbonique sur une solution de carbonate de soude pur et en faisant ensuite bouillir pendant 1/2 à 1 heure le liquide sous la pression normale, on obtient donc un carbonate pour lequel le rapport moléculaire Na : CO^2 est presqu'exactement égal à 3, qui possède donc la formule Na^2CO^3, 2 $NaHCO^3$. On n'a pu, comme on le sait, obtenir ce sel à l'état solide. Le sesquicarbonate ordinaire, le trona naturel par exemple, a pour formule Na^2CO^3, $NaHCO^3$, 2 H^2O. Il semble donc que la méthode que nous avons suivie permet d'obtenir, non pas le trona, mais le sesquicarbonate réel.

On obtient des résultats analogues en traitant de la même façon une solution de silicate de soude. Trois essais ont donné les rapports moléculaires Na^2 : CO^2 suivants : $\frac{21}{15}$, $\frac{21}{16}$, $\frac{69}{51}$. Ces chiffres sont toujours voisins de $\frac{4}{3}$, mais la proportion de sodium est un peu plus forte.

Il faut donc admettre, pour la caustification, la formule du sesquicarbonate. En traitant alors une solution de silicate par notre procédé de précipitation, en filtrant la silice et en employant la quantité de chaux théorique on caustifia les 78,95 — 79,23 °/₀ de l'alcali total ; avec un excès de chaux de 10 °/₀, la caustification fut de 85,95 à 86,26 °/₀ et avec un excès de chaux de 20 °/₀, elle atteignit 96,54 à 96,33 °/₀.

Comme contrôle, on traita de même une solution de carbonate pur. Avec la quantité de chaux théorique, la caustification fut de 78,37 °/₀ avec un excès de chaux de 10 °/₀, de 85,46 °/₀ et avec un excès de chaux de 20 °/₀, de 95,60 °/₀ de l'alcali total.

Nous sommes donc en droit de dire qu'en traitant les solutions obtenues par notre procédé par une quantité de chaux supérieure de 20 °/₀ à la quantité équivalente à l'acide carbonique de cette solution, on transforme en alcali libre les 96 °/₀ de l'alcali carbonaté.

Comment se fera l'opération si l'on ne filtre pas la silice ? Disons tout d'abord que, dans ce cas, le précipité subsistant après caustification est grenu et se dépose rapidement en donnant un liquide clair. On devait aussi s'attendre à ce que la silice libre nécessitât l'emploi d'un nouvel excès de chaux.

Pour déterminer cet excès de chaux, on calcula d'abord la quantité afférente à l'acide carbonique et on supposa que la silice donnait le silicate normal $CaSiO^3$. Deux essais fait sur ces bases, en n'employant que la quantité de chaux théoriquement nécessaire donnèrent le maximum de caustification, soit 96,15 et 95,60 °/₀ de l'alcali total. L'acide carbonique ayant, en tous cas, nécessité un excès de chaux de 20 °/₀, la silice avait dû former un silicate plus acide que le composé $CaSiO^3$. De fait, on observa qu'en posant la quantité théoriquement nécessaire de chaux égale à 100, on obtenait les degrés de caustification suivants pour divers emplois de cette base :

85 parties de chaux employées donnent une caustification de	94,27 à 95,46
75 » » » » »	95,45 à 95,17
70 » » » » »	90,59 à 90,00
65 » » » » »	81,62 à 82,00

Il est donc suffisant d'employer le 75 °/₀ de la quantité de chaux précédemment calculée, mais il ne faut pas en employer moins. La silice forme donc un sel acide, de formule approchée $4SiO^2,3CaO$, analogue au talc par exemple, dont la composition est représentée par la formule $Mg^3(SiO^3)^4H^2$.

D'après ce qui précède pour transformer en deux phases, du silicate de soude pur Na^2SiO^3 en soude, il faut employer 120 parties de chaux si l'on filtre la solution après avoir précipité la silice, 195 parties de chaux si l'on ne filtre pas la solution, la quantité de chaux théoriquement nécessaire pour décomposer le sesquicarbonate formé étant de 100 parties.

Il faut donc employer un notable excès de chaux lorsqu'on ne filtre pas au préalable le liquide. On aura donc des frais supérieurs pour la chaux et le lavage sera plus difficile, le précipité formé étant plus considérable, mais les inconvénients résultant de cette opération sont bien inférieurs à ceux que causerait une double filtration. De plus, la teneur en silicate des soudes fondues obtenues dans l'industrie de la cellulose atteint, au maximum 30 °/₀. L'excès de chaux équivalent est donc minime, comparé à la quantité de chaux nécessitée par le carbonate lui-même.

Quant à la perte de soude qui résulte de la formation d'un composé sodique, la Gay-Lussite, Na^2CO^3 $CaCO^3.5H^2O$, elle n'est pas considérable. 100 parties de résidu insoluble séché à 105°-110° renferment environ 2 °/₀ Na^2O, comme le montrent les deux analyses suivantes de ce résidu :

	1	2
CaO	35,44 °/₀	36,26 °/₀
SiO^2	32,73 »	32,65 »
Na^2O	1,90 »	2,09 »

Pour se rendre compte de la possibilité d'utiliser le nouveau procédé, il faut le comparer à l'ancien, dans lequel on ne précipite pas la silice.

Pour transformer les 95 °/₀ du carbonate de soude ordinaire en soude caustique, il faut un excès de chaux de 20 °/₀ de la quantité théorique. Par le nouveau procédé, on transforme le carbonate en sesquicarbonate, il faudra, de ce chef, ajouter 50 °/₀ de chaux et, pour neutraliser la silice 75 °/₀ de chaux. On emploiera donc 2,45 fois la quantité de chaux qui serait théoriquement nécessaire si toute la soude était à l'état de carbonate neutre et exactement deux fois la quantité de chaux employée en pratique dans ce cas. Ces résultats ne sont vrais que si l'on caustifie sans filtrer la solution après avoir précipité la silice. En filtrant, au préalable, on diminuerait notablement la quantité de chaux à employer.

De plus, la perte par retention de soude dans le précipité est plus forte qu'avec le carbonate de soude pur. Si l'on compte que, dans ce dernier cas, on perd ainsi 18 kilogrammes de soude par 1000 kilogrammes de produit fabriqué, on en perdra 36 kilogrammes par notre procédé.

A côté de ces inconvénients, le nouveau procédé présente l'avantage de permettre la récupération presque totale de l'alcali que contient la soude fondue et de donner, à la caustification, un résidu silico-calcaire facile à filtrer.

L'ancien procédé emploie moins de chaux pour un égal degré de caustification puisque le carbonate de soude reste à l'état de carbonate neutre. Mais il présente les inconvénients suivants : Bien que la plus grande partie du silicate de soude soit décomposé par la chaux, il en subsiste toujours une fraction dans la solution finale. Le précipité calcaire occupe un volume beaucoup plus considérable que lorsque l'on emploie notre méthode ; il présente une consistance gélatineuse, d'où il peut résulter des pertes en soude beaucoup plus considérables. Par suite de la nature de ces boues, on emploie également beaucoup plus de temps et d'eau pour son lavage. On a donc à compter sur des frais d'évaporation plus grands.

La pratique a précisément montré que l'ancien procédé, la caustification directe des solutions siliceuses par la chaux, rencontre dans l'application des difficultés presqu'insurmontables. Les excédents de frais que nous avons signalé pour notre méthode, n'entrent pour ainsi dire pas en ligne de compte en comparaison de la suppression de toutes difficultés à la filtration.

Plus les soudes sont riches en silice, plus l'application de notre méthode est avantageuse ; son application pratique est, du reste, subordonnée aux résultats d'essais en grand.

Il y aurait encore un grand avantage à pouvoir utiliser, soit la silice précipitée, soit le résidu silico-calcaire, pour la fabrication de ciments, par exemple. On assurerait ainsi le rapport du procédé.

Conclusions

Dans la fabrication de la cellulose, il y a un grand intérêt à récupérer le carbonate de soude qui, au cours des opérations, se transforme en silicate de soude sans valeur, et cette récupération doit se faire sans qu'on détruise le sulfure de sodium qui à, dans ce cas, une valeur particulière.

On peut atteindre ce but en transformant, directement par la chaux, le silicate de soude en soude caustique. En pratique, ce procédé est difficile à réaliser, les boues silico-calcaires formées sont très volumineuses, gélatineuses et difficiles à laver. Par contre, on peut précipiter la silice de façon qu'elle filtre facilement en transformant. en même temps le carbonate neutre en sel plus acide. On y arrive, non pas en traitant à la température ordinaire ou à l'ébullition sous la pression ordinaire, les solutions par l'acide carbonique, mais bien en effectuant cette opération sous la pression de 1/2 atmosphère, à la température de 103° à 107°.

On précipite ainsi totalement la silice sous une forme telle que la filtration du liquide est rapide et facile.

En n'introduisant pas plus d'acide carbonique qu'il n'en faut pour précipiter toute la silice, tout le sulfure de sodium contenu dans le liquide reste inaltéré.

Par cette opération, on transforme la soude primitivement liée à la silice en un carbonate dont la composition est approximativement représentée par la formule $Na^2CO + 2NaHCO^3$.

Après filtration d'une solution de silicate de soude (Na^2SiO^3) ainsi traitée il faut, pour la caustifier au degré obtenu en pratique employer 1,7 fois la quantité de chaux qui serait théoriquement nécessaire si tout l'alcali existait à l'état de carbonate neutre.

En caustifiant, sans la filtrer, la solution obtenue par le procédé de précipitation de la silice que nous avons décrit, il faut encore ajouter les 75 % de la quantité de chaux qui serait théoriquement nécessaire pour la formation du silicate $CaSiO^3$. Il se forme, en effet, un silicate acide qui est peut-être le sel $(SiO^3)^4Ca^3H^2$. Dans ce cas il faut, en tout, employer, pour la caustification, environ 2,5 fois la quantité de chaux qui serait théoriquement nécessaire si tout l'alcali existait à l'état de carbonate neutre.

La pratique seule peut décider si les faits observés dans ces expériences de laboratoire peuvent avoir une portée industrielle.

Sur les solutions sulfitiques résiduelles de la fabrication de la cellulose

Par **M. L.-J. Dorenfeldt.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, XIV, p. 83.)

Les observations de M. Seidel (1), sur le procédé Drewsen-Dorenfeldt pour le traitement des solutions sulfitiques résiduelles de la fabrication de la cellulose, ayant peut-être pu être mal comprises en raison de leur forme concise, je me vois obligé de donner quelques éclaircissements sur ce sujet. On pourrait croire, d'après M. Seidel, que ce procédé, jadis couronné (D. R. P. 113435), marche actuellement avec un plein succès. Ce n'est pas encore le cas, car, par prudence, on s'est décidé à ne l'appliquer que peu à peu ; il n'y a que trois mois que l'on évapore les solutions avec un multiple effet et qu'on effectue la combustion des résidus dans le four que j'ai inventé. A part les difficultés du début, qui ont été d'ordres divers, cet essai est satisfaisant jusqu'ici. La théorie que j'ai donnée sur la combustion de ces résidus s'est trouvée d'accord avec les faits, la masse qu'on obtient lorsque la marche est bien réglée et que l'admission d'air est normale se compose essentiellement de carbonate et de sulfure de sodium. C'est la preuve qu'on peut ainsi récupérer, sous une forme susceptible d'emplois, le soufre qui existe à l'état de SO^2 dans la lignine. M. Seidel a indiqué les bons résultats au double point de vue combustible et produit chimique du procédé. On ne commence que maintenant à s'occuper de la régénération du soufre et, pour employer l'expression de M. Seidel, on ne peut plus dorénavant considérer comme insoluble la question de la destruction sans frais des résidus sulfitiques.

(1) *Zeits. f. angew. Chem.*, 1900, n° 52.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 11 mai. -- Nouvelles études sur une loi relative aux forces électromotrices développées par action réciproque des dissolutions salines, par M. Berthelot.

Ces nouvelles études sont une réponse que l'auteur adresse, pour le public incompétent, au coup d'assommoir que notre collaborateur, M. Danneel, lui a appliqué dans le n° de mai 1903, du *Moniteur scientifique*, p. 305.

Notre collaborateur débutait ainsi : « J'ai lu avec un profond regret la note de M. Berthelot non seulement pour l'auteur lui-même, mais encore pour l'Académie des sciences qui, en permettant cette publication, a semblé reconnaître pour nouvelle « la découverte » de M. Berthelot.

« La loi de M. Berthelot a été énoncé par Nernst, il y a environ quinze ans, lorsqu'il établit sa célèbre formule concernant les forces électromotrices des piles de concentration ; et l'on chercherait vainement un électrochimiste qui, dès son premier semestre d'études, ne connaisse pas la loi nouvelle de M. Berthelot. Aussi les mesures que M. Berthelot a effectuées pour vérifier sa loi sont fausses ».

Dans sa réponse à cet article du *Moniteur scientifique*, M. Berthelot se garde bien de citer le nom de M. Danneel, ne voulant pas s'exposer à une réponse dans les Comptes Rendus. Cette manière de faire n'est pas nouvelle. M. P. Duhem l'avait déjà fait remarquer lorsqu'il disait (1) :

« Cette attaque ne pouvait rester sans réponse... En nous répondant M. Berthelot ne nous nomme « point ; les opinions que nous avions défendues sont attribuées aux « personnes qui se livrent à des « questions de physique mathématique » Pourquoi? ajoute M. P. Duhem. Pourquoi pourrait aussi demander M. Danneel. Mais parce que chez M. Berthelot c'est une vieille habitude de ne jamais citer personne.

S'il avait cité Hennel est-ce qu'il aurait pu s'attribuer depuis un demi-siècle la synthèse de l'alcool sur laquelle notre collaborateur Naudin reviendra ?

S'il avait cité Wœhler, dont le procédé de fabrication est aujourd'hui industriel, est-ce qu'il aurait pu revendiquer la synthèse de l'acétylène ?

S'il avait cité Pelouze et Gélis, est-ce qu'il aurait pu réclamer la synthèse des corps gras ?

S'il avait cité Julius Thomsen, à propos de l'énoncé du principe du travail maximum, est-ce qu'il se serait attiré cette réplique (2) ?

« Pendant les dernières 6 à 7 années, M. Berthelot s'est posé, aussi souvent que ses travaux littéraires lui en ont fourni l'occasion, en imitateur de différentes thèses fondamentales de la thermochimie. Bien que, déjà en 1853 et en 1854, par conséquent 14 ans avant M. Berthelot, j'aie développé d'une manière réglée et systématique et publié les plus importantes de ces thèses, j'ai accueilli jusqu'ici par le silence les prétentions injustifiées de M. Berthelot, espérant toujours qu'il finirait avec le temps par se mettre au courant de la bibliographie et par reconnaître son erreur... »

S'il avait cité P. A. Favre, le créateur de la thermochimie en France, celui-ci aurait-il écrit (3) ?

« M. Berthelot, empruntant à J. T. Silbermann et à moi toutes les données numériques que nous avons publiées, sans qu'il eut été nécessaire d'en ajouter une seule qui lui fût personnelle, et longuement développé les idées générales auxquelles nous avons été nécessairement conduits par l'interprétation de ces données... »

« La part accordée par M. Berthelot aux physiciens qui lui avaient fourni les éléments de ses leçons était bien faible et cependant ils se sont abstenus de toute protestation ».

Et c'est parce que M. Berthelot n'a jamais cité personne que A. W. Hofmann qui nous donna, de leur vivant, les biographies de Chevreul, Dumas, Würtz, pour ne citer que des noms français, se refusa toujours, quoique sollicité, à écrire celle de M. Berthelot. La haine que ce dernier en conçut fut telle, qu'Hofmann, Correspondant de l'Institut depuis le 11 avril 1859 où il succéda à Gehrardt, mourut le 5 mai 1892, sans que sa mort fut annoncée par le secrétaire perpétuel, M. Berthelot. Elle ne figura pas aux Comptes Rendus alors que dans le monde entier tous les journaux scientifiques et politiques la firent connaître en la déplorant.

Grâce à M. Berthelot, on assista à ce pénible spectacle que le Président dans la séance publique annuelle du 19 décembre 1892 s'exprima ainsi :

« Parmi nos Correspondants la mort nous a enlevé le marquis de Caligny, bien connu par ses inventions hydrauliques, Gilbert, le savant mathématicien à l'Université de Louvain ; Abria, physicien à Bordeaux et Adams, le célèbre directeur de l'observatoire de Cambridge en Angleterre ».

« Nos correspondants MM. de Helmholtz, de Berlin, et van Beneden, de Louvain, ont été élevés dans cette année au rang de nos associés étrangers ».

Ce fait unique dans les Académies qu'un des Correspondants les plus anciens et les plus illustres disparaissait sans qu'on fît la moindre allusion à sa mort, était dû à M. Berthelot qui se vengeait à sa manière ; Hofmann fut remplacé sans que son décès eût été enregistré.

Et c'est pour toutes ces raisons que M. Berthelot malgré ses soixante-quinze ans n'a pas eu le prix Nobel de 100 000 couronnes qui fut attribué au chimiste Fischer de beaucoup plus jeune. Croit-on que si Chevreul, Pasteur et Würtz eussent été vivants, ont leur eût préféré Fischer malgré tout le mérite de ses travaux ?

— Sur les traces de la mer lutétienne au Soudan. Note de M. de Lapparent.

— Sur l'existence, dans les radiations émises par un bec Auer, de rayons traversant les métaux, le bois, etc. Note de M. Blondot.

(1) *Monit. sc.*, n° février 1903, p. 84. — (2) *Monit. sc.*, février 1903, p. 91. — (3) *Id. Ibid.*, p. 93.
(4) *Moniteur Scientifique*, février 1897, p. 147.

— Commission des divers prix :

Prix Godard. — MM. Guyon, Bouchard, Lannelongue, Marey, Laveran.
Prix Lallemand. — MM. Bouchard, Marey, d'Arsonval, Laveran, Guyon.
Prix du baron Larrey. — MM. Lannelongue, Laveran, Guyon, Bouchard, Brouardel.
Prix Bellion. — MM. Bouchard, Laveran, Marey, Guyon, Lannelongue.
Prix Mège. — MM. Bouchard, Marey, Lannelongue, Guyon, Laveran.
Prix Chaussier. — MM. Bouchard, Brouardel, Lannelongue, Guyon, Laveran.
Prix Montyon (Physiologie expérimentale). — MM. d'Arsonval, Marey, Bouchard, Chauveau, Giard.
Prix Philipeaux. — MM. d'Arsonval, Marey, Bouchard, Chauveau, Lannelongue.
Prix Lacaze (Physiologie). — MM. Marey, Bouchard, Guyon, d'Arsonval, Lannelongue, Laveran, Chauveau, Giard, Brouardel.
Prix Pourat. — MM. d'Arsonval, Marey, Bouchard, Mascart, Chauveau.

— Sur une classe d'équations différentielles réductibles à l'équation de Bessel. Note de M. Alex. Chessin.

— Sur des systèmes linéaires de cercles. Note de M. Mesuret.

— Sur les zéros des fonctions monodromes ou à branches. Note de M Ed. Maillet.

— Sur le module de traction et le coefficient de dilatation du caoutchouc vulcanisé. Note de MM. Bouasse et Carrière.

En résumé, d'après les expériences consignées dans la présente note on obtient des coefficients moyens α et ε variables dans de larges limites, sans qu'il soit possible de dire qu'une technique expérimentale se recommande théoriquement de préférence à une autre. L'hypothèse que la longueur est une fonction déterminée de la charge et de la température est absolument inadmissible. Les conséquences thermodynamiques classiques qui sont basées sur cette hypothèse ne peuvent passer que pour une première approximation, probablement très éloignée de la vérité.

— Les effets thermomagnétiques dans les alliages, bismuth, plomb. Note de M. Edmond van Aubel.

— Sur l'électrolyse des sulfures alcalins. Note de MM. Brochet et Ranson.

En résumé, l'électrolyse d'un sulfure alcalin donne à l'anode, suivant les conditions de concentration, soit du soufre, soit des composés d'oxydation allant jusqu'à l'acide sulfurique.

— Sur l'alcool benzène azo-orthobenzylique et sur la transformation en phénylindazol et azodiphénylméthane. Note de M. Freundler.

L'alcool benzène azo orthobenzylique s'obtient facilement par condensation du nitrosobenzène avec l'alcool o-aminobenzylique en présence d'alcool et d'acide acétique; il se présente sous forme d'aiguilles soyeuses, orangées, fusibles à 77°-78°. Chauffé vers 80° avec de l'acide sulfurique à 50 %, il se transforme intégralement en phénylindazol qui prend aussi naissance par chauffage du même alcool au-dessus de 130° dans le vide ou à la pression ordinaire. Mais dans ce cas, il est accompagné d'une certaine quantité d'azodiphénylméthane qui est en beaux cristaux jaunes fusibles à 76°. Oxydé par l'acide chromique, l'azodiphénylméthane donne l'azobenzophénone.

— Dérivés organométalliques des hydrocarbures aromatiques dihalogénés dans le noyau. Action de l'iode. Note de M. Bodroux.

Les hydrocarbures aromatiques dihalogénés dans le noyau peuvent former des combinaisons avec le magnésium en présence d'éther. Le dérivé dihalogéné est mélangé avec de l'éther anhydre et du magnésium; on porte à l'ébullition et l'on fait arriver du brome ou du chlore bien sec ou enfin de l'iode. Lorsque la réaction est terminée, on décompose par l'eau. Avec l'iode, la réaction est très énergique. On a préparé par cette méthode le parabromoiodobenzène avec le dibromobenzène 1 : 4, le métabromoiodobenzène avec le dibromobenzène 1 : 3, etc.

— Sur la méthylation du glutaconate d'éthyle. Note de M. Blaise.

La méthylation de l'éther glutaconique à 0° ne donne que des dérivés diméthylés, pour obtenir le dérivé triméhylé, il faut opérer à chaud et traiter l'éther diméthylique par de l'éthylate de sodium et de l'iodure de méthyle La coloration jaune de la liqueur disparaît et il se forme du triméthylglutaconate d'éthyle. Il est à remarquer que dans la série glutaconique, la coloration jaune que fournit un éther avec l'éthylate de sodium est caractéristique de la présence, dans cet éther, d'un atome d'hydrogène acide. L'éther triméthylglutaconiqne saponifié donne l'acide triméthylglutaconique fusible à 150°.

— Migration du groupe méthyle dans la molécule du camphre. Note de MM. Blanc et Desfontaines.

On peut à partir du camphre aboutir à deux séries de dérivés, les uns normaux et les autres anormaux.

CH^3 \ / CH^3 ; C ; CO^2HCH — — C — CH^3 ; CH^3 — — CH

Acide α-campholylique

CH^3 \ / CH^3 ; C ; CH^2 — — C — CH^3 ; CH^2 — — C — CO^2H

Acide β campholylique

En partant de l'acide α-dihycampholénique dérivé de la camphoroxime racémique on a pu comparer : 1° le β-dihydroaminocampholène avec la base dérivée de l'amide α-dihydrocampholénique ; 2° la 2 : 3 : 3 triméthylpentocyclanone de Noyes avec la cétone obtenue en partant de l'acide α-dihydrocampholénique racémique. Il résulte de cette comparaison que ces dérivés sont deux à deux différents.

— De l'action successive des acides et des ferments solubles sur les polysaccharides à poids moléculaire élevé. Note de MM. Bourquelot et Hérissey.

Il ressort de cette note que l'ensemble des ferments solubles que produisent les graines de palmiers pendant la germination renferme un ou plusieurs termes enzymotiques, qui manquent dans la seminase

de la graine de luzerne, et qui peuvent être considérés comme complémentaire de cette seminase dans l'action qu'elle est susceptible d'exercer sur les albumens des palmiers. Une autre conséquence enfin c'est que la modification produite par l'acide ne doit pas fatalement, pour que le polyssaccharide insoluble devienne hydrolysable par des ferments déterminés, correspondre à une solubilisation de ce composé, car, des expériences qui ont été faites, le résidu du traitement acide, lavé à fond, a fourni une assez forte proportion de mannose sous l'action de la seminase.

— Dédoublement diastasique du salol Note de M. Pozzi Escot.

Les ferments saponifiants des graines végétales, très actifs sur les fonctions éthers des acides gras acycliques, ont une activité très faible et presque nulle vis-à-vis des fonctions éthers phénoliques.

— Sur la loi d'excitation électrique chez quelques invertébrés. Note de M. et Mme Lapicque.

— Excrétion et phagocytose chez les onychophores. Note de M. Bruntz.

— Sur l'absorption de l'antitoxine tétanique par les plaies, action immunisante du sérum antitétanique sec, employé au pansement des plaies tétanigènes. Note de M. Calmette

— Sur la réversibilité des actions lipolytiques. Note de M. Pottevin.

L'extrait glycérique de pancréas peut simultanément éthérifier les acides gras et saponifier les éthers obtenus, mais il se produit un état d'équilibre caractérisé par la même valeur du rapport entre les poids d'acide libre et combiné.

— Influence de la formaldéhyde sur la végétation de la moutarde blanche. Note de MM. Bouilhac et Giustiniani.

— Peut-on modifier les habitudes des plantes par la greffe? Note de M. Lucien Daniel.

— Sur l'incendie spontané des ballons pendant l'atterrissage. Note de M. de Fonvielle.

— Ouverture d'un pli cacheté déposé le 10 décembre 1900 par M. Boulanger.

Ce pli contenait une note sur la culture de la truffe.

— M. Amédée Sarrand adresse une note « Sur un procédé pour trouver la latitude d'un lieu ».

— M. Pichard adresse une note intitulée : « Dosage des chlorures de calcium et de magnésium dans les cendres des végétaux terrestres ».

— M. Alphonse Blanc adresse une note sur « Le rôle joué par le sous-bromure dans les réactions photographiques du gélatinobromure d'argent ».

— M. Védie adresse une note sur : Quelques vestiges de l'ascendance des vertébrés.

Séance du 18 mai. — Statistique des petites planètes. Distribution des éléments en prenant la longueur de l'aphélie comme argument. Comparaison des petites planètes et des comètes à courte période, par M. O. Callandreau.

— Mesure des vitesses des navires à la mer. Note de M. Guyou.

— Sur la distribution de la matière à la surface de la terre. Note de M. Lippmann.

M. Faye avait tiré, des observations du pendule à la surface du globe, la conclusion que dans la réduction des observations il n'y a pas à tenir compte de l'attraction exercée par les massifs continentaux si considérables qu'ils soient. Comment expliquer que l'attraction des masses continentales disparaît? Par quelle cause générale se trouve-t-elle compensée? Il semble que l'on peut expliquer les compensations sans faire d'hypothèse sur la formation de la croûte terrestre, à condition de faire intervenir le principe d'Archimède. La croûte terrestre est flexible, du moins si on la considère sur une grande étendue, elle repose donc sur des masses sous jacentes qui sont liquides. En d'autres termes, les diverses portions en sont soutenues par la poussée archimédienne. Il y a donc égalité entre le poids p de matières solides accumulées sur une surface donnée et le poids p du liquide déplacé. C'est le principe d'Archimède ; en même temps, c'est la raison de la compensation qu'il s'agit d'expliquer. Les petites corrections locales doivent être faites, tandisque les grandes corrections continentales disparaissent.

— Conductibilité et ionisation résiduelle de la paraffine solide, sous l'influence du rayonnement du radium. Note de M. M. Becquerel.

— Préparation et propriétés du cesium ammonium et du rubidium-ammonium. Note de M. Moissan.

Le césium ammonium a été obtenu par action du gaz ammoniac sur le césium et en refroidissant avec un mélange d'acétone et d'acide carbonique. C'est un corps cristallin. Le rubidium-ammonium se prépare d'une façon analogue L'attaque du rubidium commence à 3° à la pression d'une atmosphère Ces deux composés ont pour formule l'un AzH^3Cs et l'autre AzH^3Rb.

— M. Alfred Picard présente le deuxième volume de son rapport sur l'Exposition internationale de 1900. Ce volume traite spécialement des palais édifiés aux Champs-Elysés à l'Esplanade des Invalides, etc.

— Commissions des Prix :

Prix Binoux (*Histoire des Sciences*). — MM. Bouquet de la Grye Berthelot, Grandidier, Guyon, Darboux.

Prix Montyon (*Arts insalubres*). — MM Moissan, Haller, Schlœsing, Troost, Gautier.

Prix Wilde. — MM. Berthelot, Maurice Lévy, Lœwy, Mascart, Moissan.

Prix Tchahitchef. — MM. Grandidier, Perrier, Bouquet de la Guye, Bornet, Van Tieghem.

Prix Cuvier. — MM. Gaudry, Perrier, Giard. Bouvier, Delage.

Prix Parkin. — MM. Fouqué, Michel Lévy, Bouchard, Mascart, Brouardel.

Prix Petit d'Ormoy (*Sciences mathématiques*) — MM. Poincaré, Appell, E. Picard, Jordan, Darboux.

Prix Petit d'Ormoy (*Sciences naturelles*). — MM. Bornet, Van Tieghem, Gaudry, Perrier, Giard.

Prix Boileau. — MM. Maurice Lévy, Sarrau, Léauté, Boussinesq, Sebert.

Prix Estrade Delcros — MM. Gaudry, Darboux, Berthelot, Mascart, Moissan.

Prix Cahours. — MM. Moissan, Gautier, Troost, Haller, Ditte.

Prix Saintour. — MM. Darboux, Berthelot, Gaudry, Maurice Lévy, Haton de la Goupillière.

— Perturbations séculaires du premier degré, par rapport à l'excentricité. Note de M. Jean Mascart.

— Sur la mobilité du disque lunaire éclipsé pendant la seconde partie de l'éclipse du 11-12 avril 1903, Note de Dom M. Amann.

— Sur la décomposition d'une substitution linéaire, réelle et orthogonale, en un produit d'inversions. Note de M. Léon Autonne.

— Sur la valeur des moyennes en météorologie et sur la variabilité des températures en France. Note de M. Alfred Angot.

— Sur la conductibilité électrique du sélénium en présence des corps traités par l'ozone. Note de M. Edmond van Aubel.

Les corps traités par l'ozone, et susceptibles d'être attaqués par lui, augmentent la conductibilité électrique du sélénium, mais le retour à la valeur primitive de la résistance électrique de la pile est extrêmement lent.

— Sur la transmission de photographies à l'aide d'un fil télégraphique. Note de M. Korn.

— Sur la théorie des indicateurs colorés. Note de M. Vaillant.

Il résulte de cette note, qu'il faut revenir à la vieille définition des indicateurs, une base ou des acides faibles dont la couleur diffère de celle de leurs sels.

— Electrolyse des sulfures alcalino-terreux. Note de MM Brochet et G. Ranson.

On constate dans l'électrolyse des sulfures alcalino-terreux, les mêmes faits que dans le cas du sulfure de sodium en solution étendue, il y a formation de soufre. sulfite, hyposulfite et sulfate; en solution concentrée. il y a séparation de soufre, de baryte et d'hydrogène. Le soufre se dissout dans l'excès de sulfure, pour donner des polysulfures, et la baryte reste en solution. Dans les conditions de l'expérience, elle n'a aucun effet sur le soufre des polysulfures.

— Sur un nouveau procédé pour le dosage des halogènes dans les composés organiques. Note de MM. Baubigny et G. Chavanne.

Ce nouveau procédé est basé sur l'emploi du mélange sulfochromique ou solution de bichromate alcalin dans l'acide sulfurique concentré. Dans une fiole conique de 150 à 200 centimètres cubes et un peu allongée, on met 40 centimètres cubes environ d'acide sulfurique ($d = 1,84$), avec un léger excès d'AzO^3Ag 1 gramme à 1.5 gr. calculé d'après le poids de la matière employée, et l'on chauffe pour dissoudre ce sel; aussitôt après, on ajoute de 4 grammes à 8 grammes de bichromate de potassium en poudre, dont la dissolution est favorisée par l'agitation et l'action de la chaleur. Le mélange sulfochromique refroidi, on y fait glisser le petit godet en verre dur qui contient la matière, et par un mouvement giratoire, on l'enrobe dans le liquide oxydant. Quelquefois, l'action commence à froid, mais le plus souvent, l'attaque exige de la chaleur. On chauffe donc à nouveau sur la flamme en agitant constamment. Dans aucun cas, il n'est utile d'aller au delà de 150 à 170°, on doit même éviter de porter à 180° C. Le dégagement d'oxygène qui se produit indique qu'on atteint cette température. On supprime la source de chaleur en ayant soin d'agiter encore pendant 4 à 5 minutes On laisse refroidir, on ajoute 140 à 150 centimètres cubes d'eau distillée, puis on réduit l'acide chromique et l'acide iodique, si l'on a eu affaire à un dérivé iodé, au moyen de l acide sulfureux, et l'on obtient de l'iodure d'argent que l'on pèse, etc.

— Action du chlorure d'éthyloxalyle sur les combinaisons organomagnésiennes mixtes. Note de M. Grignard.

En ajoutant un composé organomagnésien, par exemple, d'iodure de magnésium éthyle dans du chlorure d'éthyloxalyle, il se fait une réaction secondaire inattendue. On a d'abord :

$$\begin{matrix} COCl \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{matrix} + 2\,CH^3MgI = \begin{matrix} CO^2C^2H^5 \\ | \\ C(CH^3)^2OMgI \end{matrix} + MgICl.$$

Puis le chlorure d'éthyloxalyle en excès réagit sur cette combinaison comme chlorure d'acide, en éthérifiant la fonction alcool qui vient de prendre naissance et l'on a

$$\begin{matrix} C(CH^3)^2OMgI \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{matrix} + ClCO - CO^2C^2H^5 = MgICl + \begin{matrix} CO^2C^2H^5 \\ | \\ C(CH^3)^2O.\ CO.\ CO^2C^2H^5 \end{matrix}$$

C'est-à-dire qu'on obtient finalement, comme produit principal de la réaction à côté d'un peu d'éther glycolique disubstitué, un oxalate mixte d'éthyle et de cet éther glycolique. Les oxalates mixtes ainsi obtenus sont peu stables. Par cette réaction, on a préparé l'oxalate mixte diméthylé bouillant à 246-248°, sous 750 millimètres; l'éther d'éthyle bouillant à 143-144°, sous 13 millimètres, enfin les acides diméthyl, diéthyl, diisoamyle, diphénylglycolique et diparatolylglycolique fusibles à 131-132°.

— Action des bases alcalino-terreuses sur les sels alcalino-terreux des acides pyrogallolsulfoniques. Note de M. Marcel Delage.

L'addition de bases alcalino-terreuses aux sels correspondants de l'acide pyrogallolsulfonique donne naissance à des colorations et à des précipités colorés, dont la teinte varie avec la base et l'acide employé. Avec l'eau de chaux, par exemple, et le pyrogallolmonosulfonate, on obtient un précipité bleu, avec le disulfonate un précipité violacé foncé, avec les autres bases strontiane et baryte, il se forme des précipités tirant sur le violet et le bleu violacé.

— Nouveau procédé de dosage de la glycérine. Note de M. Buisine.

Ce procédé que l'auteur a déjà décrit, consiste à décomposer, à une température de 350°, la glycérine par la chaux potassée et à mesurer les gaz qui se dégagent.

— Recherche du plomb et du manganèse. Note de M. Trillat.

La base tétraméthylée du diphénylméthane $CH^2[(C^6H^4Az(CH^3)^2]^2$ donne en solution acétique, par suite de la formation de l'hydrol correspondant, une magnifique coloration bleue, stable à chaud, avec certains bioxydes métalliques (plomb, manganèse, cuivre). L'emploi de cette réaction permet de rechercher le plomb et le manganèse.

Le réactif est préparé avec 30 grammes de diméthylaniline, 10 grammes de formaldéhyde,

200 grammes d'eau distillée acidulée par 10 grammes de SO^4H^2, on chauffe au bain-marie, on laisse refroidir, on entraîne l'excès d'amine par un courant de vapeur d'eau, on laisse refroidir le produit cristallin, on le fait recristalliser dans l'alcool. On dissout 5 grammes de la base tétraméthylée dans 100 centimètres cubes d'eau distillée, additionnée de 10 centimètres cubes d'acide acétique pur et l'on conserve à l'abri de la lumière. Pour rechercher le plomb dans les cendres, on ajoute deux gouttes d'une solution saturée d'hypochlorite de sodium pour 0,01 gr. de résidu sec ; on chasse soigneusement l'excès de chlore. Pour rechercher le manganèse il suffit d'alcaliniser la matière et de faire les cendres, puis ajouter au résidu acidulé, par un peu d'acide acétique, une certaine quantité de réactif à l'ébullition, il se forme une coloration bleue.

— Sur la physiologie comparée des reins. Note de M. Albarran.

— Sur l'anatomie comparée de quelques hexacoralliaires. Note de M. Krempf.

— Sur une cause de variation des faunes fossiles. Note de M. Douvillé.

— M. E. de Camas adresse un travail portant pour titre : « *Essai d'interprétation des lois numériques des voies spectrales, de la cristallisation et de la dispersion* ».

— M. Ch. Arnaud adresse une note intitulée : « *Contributions à l'étude de la réfraction atmosphérique. Courbure de la trajectoire lumineuse dans l'air* ».

— Présentation des candidats pour la place laissée vacante par suite du décès de M. Hautefeuille.

En première ligne. — M. Munier Chalmas.

En deuxième ligne. — MM. Barrois, Dauvillé, Lacroix.

En troisième ligne. — MM. Boule, Haug, De Launay, Termier, Wallerant.

Séance du 25 mai. — Action de l'acétylène sur le césium-ammonium et le rubidium-ammonium. Préparation et propriétés des carbures acétyléniques $C^2Cs^2 - C^2H^2, C^2Rb^2 - C^2H^2$ et des carbures de césium et de rubidium. Note de M. H. Moissan.

Le césium et le rubidium peuvent fournir, quand on traite leurs dérivés ammoniés par l'acétylène, des carbures acétyléniques, lesquels, chauffés, laissent comme résidu, le carbure de césium et de rubidium qui, au contact de l'air, donnent de l'acétylène et l'oxyde du métal. Les carbures de césium C^2Cs^2 et C^2Rb^2 sont des réducteurs énergiques. Les carbures acétyléniques donnent lieu à des réactions très violentes.

— Influence qu'exerce, sur le pouvoir rotatoire de molécules cycliques, l'introduction de doubles liaisons dans les noyaux renfermant le carbone asymétrique. Note de M. A. Haller.

L'exagération du pouvoir rotatoire de certaines molécules peut être provoquée : 1° par la fixation par *simple liaison* sur un noyau actif de radicaux non saturés ; 2° par la formation de doubles liaisons dans des noyaux, sans qu'il y ait substitution ni addition ; 3° en greffant sur des noyaux actifs, par l'intermédiaire de doubles liaisons des radicaux aliphatiques ou aromatiques ; 4° par un phénomène de tautomérisation dans le genre de celui auquel donnent lieu les molécules β-cétoniques qui, en s'énolisant, prennent le caractère de composés non saturés ; 5° par la combinaison d'alcools actifs avec des acides non saturés et inversement.

— Sur de nouvelles sources de radiations susceptibles de traverser les métaux, le bois, etc., et sur de nouvelles actions produites par ces radiations. Note de M. R. Blondlot.

— M. Munier Chalmas est nommé membre de la Section de minéralogie, en remplacement de M. Hautefeuille, décédé, par 45 suffrages contre 10 attribués à M. Lacroix.

— Commissions des prix :

Prix Trémont. — MM. Maurice Lévy, Darboux, Berthelot, Mascart, Léauté.

Prix Gegner. — MM. Berthelot, Van Tieghem, Gaudry, Darboux, Perrier.

Grand prix des sciences physiques (*prix du budget*). — Commission chargée de présenter une question. MM. Mascart, Van Tieghem, Moissan, Perrier, Gaudry.

Prix Bordin (*sciences physiques*). — Commission chargée de présenter une question. MM. Lippmann, Berthelot, Moissan, Perrier, Gaudry.

Prix Gay (*géographie physique*). — Commission chargée de présenter une question. MM. Grandidier, Bassot, Bouquet de la Grye, Hatt, de Lapparent.

Prix Pourat (*physiologie*). — Commission chargée de présenter une question. MM. d'Arsonval, Marey, Chauveau, Bouchard, Roux.

Prix Fourneyron (*mécanique*). — Commission chargée de présenter une question. MM. Maurice Lévy, Boussinesq, Sarrau, Léauté, Sebert.

— Sur le développement d'une fonction donnée en séries, procédant suivant les polynones de Jacobi. Note de M Stekloff.

— Sur l'intégrabilité d'une fonction différentielle. Note de M. Montel.

— Sur un théorème de Lejeune-Dirichlet. Note de M. A. Pellet.

— Sur les réseaux doublement cylindrés. Note de M. Raffy.

— Sur la déformation des surfaces. Note de M. Maurice Servant.

— Lois du déplacement de l'équilibre thermodynamique. Note de M. Ariès.

1° Dans un élément de transformation réversible qui s'exécute à pression constante ou à volume constant, la température du système augmente ou diminue, suivant que ce système absorbe ou dégage de la chaleur.

2° Dans un élément de transformation réversible qui serait isothermique ou adiabatique, le volume du système augmente ou diminue, suivant que la pression supportée par le système diminue ou augmente.

— Sur les variations simultanées des taches solaires et des températures terrestres. Note de M. Alfred Angot.

— Conductibilité thermique du bismuth cristallisé. Note de M. Perrot.

Il résulte de cette note que la moyenne des rapports des conductibilités thermiques est 1,342 (Lownds 1,42).

— Sur les ondes hertziennes en télégraphie sans fil. Note de M. G. Ferrié.

— Sur la polarisation de la lumière diffusée par réfraction. Note de M. Lafay.

— Sur l'hydrogène combiné contenu dans le cuivre réduit Note de M. Anatole Leduc.

En résumé, le cuivre réduit contient de l'hydrogène en quantité parfaitement pondérable, même après avoir fait passer sur ce cuivre chauffé au rouge, plusieurs litres d'air.

— Sur la décomposition du carbonate de lithium par la chaleur. Note de M. P. Lebeau.

Sous l'action de la chaleur, le carbonate de lithium commence à se décomposer vers 600°, et déjà à cette température, l'oxyde de lithium possède une tension de vapeur telle, qu'il peut être complètement volatilisé. Cette propriété éloigne le carbonate de lithium des autres carbonates alcalins.

— Electrolyse du sulfure de baryum avec diaphragme. Note de MM. Brochet et Ranson.

Les remarques faites au sujet de l'électrolyse du sulfure de baryum, sans diaphragme, s'appliquent également au cas où il y a un diaphragme.

— Sur le mode de scission des combinaisons organomagnésiennes mixtes. Action de l'oxyde d'éthylène. Note de M. Grignard.

La réaction de l'oxyde d'éthylène, ainsi que l'a observé M. Blaise, ne se fait pas toujours suivant les prévisions théoriques ; elle n'a lieu qu'imparfaitement, tandis que la réaction principale conduit à la formation de la monobromhydrine du glycol quand on le fait agir sur C^2H^5MgBr. L'oxyde d'éthylène, en raison de ses affinités spéciales, est capable de se substituer à l'oxyde d'éthyle dans les combinaisons organomagnésiennes, en donnant la combinaison

$$\begin{matrix} CH^2 \searrow & & \nearrow R \\ & O & \\ CH^2 \nearrow & & \searrow MgX \end{matrix}$$

Si on traite par l'eau, l'oxyde d'éthylène réagira sur le sel de magnésium formé en même temps et donnera, par exemple, la bromhydrine observée par M. Blaise. Mais si l'on distille l'éther, l'oxyde d'éthylène qui est fixé ne passera pas et, après disparition du solvant et élévation de la température, il se produira avec rupture de la chaîne de l'oxyde d'éthylène.

$$\begin{matrix} CH^2 \searrow & & \nearrow R \\ | & O & \\ CH^2 \nearrow & & \searrow MgX \end{matrix} = \begin{matrix} CH^2 - R \\ | \\ CH^2OMgX \end{matrix}$$

Le traitement à l'eau fournira uniquement le deuxième homologue supérieur de l'alcool. ROH.

— Sur les acétones à fonction acétylénique. Nouvelle méthode de synthèse des pyrazols. Note de MM. Moureu et Brachin.

Les acétones acétyléniques donnent avec les hydrogènes des pyrazols Il se forme d'abord une hydrazone à fonction acétylénique, puis l'hydrazone s'isomérise pour donner un pyrazol. Cette transformation rapproche encore les acétones acétyléniques des dicétones β.

— Sur quelques produits d'addition de l'acide vinylacétique. Note de M. Lespieau.

En partant de l'épibromhydrine que l'on traite par le cyanure de potassium, puis par le bromure de phosphore, on obtient après saponification du nitrile bibromé ainsi préparé l'acide $CH^2Br\text{-}CHBr\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$ fusible à 49-50°. D'autre part, la découverte d'un acide buténoïque différent des acides crotoniques a été réalisée à partir de l'acide β-oxyglutarique. Ce nouvel acide fixe deux atomes de brome, se lactonise facilement comme celui obtenu au moyen de l'épichlorhydrine et fondant à 49,50°. Ce corps est donc identique avec celui provenant de l'épibromhydrine, il n'est autre que l'acide vinylacétique.

— Séparation électrolytique : 1° du manganèse d'avec le fer ; 2° de l'aluminium d'avec le fer et le nickel ; 3° du zinc d'avec le fer. Note de MM. Hollard et Bertiaux.

Ce procédé consiste dans l'addition d'acide sulfureux à la solution contenant les métaux à l'état de sulfates et additionnée de citrate et de sulfate d'ammoniaque et d'un léger excès d'ammoniaque. La température de la solution doit être de 90 à 95° et le courant de 1 ampère. Le manganèse précipité à l'état de bioxyde est dosé volumétriquement d'après la quantité d'iode mis en liberté par la réaction de cet oxyde sur l'acide chlorhydrique en présence de l'iodure de potassium. Pour séparer le fer de l'aluminium on opère comme pour le manganèse et l'alumine précipitée est pesée. Quant à la séparation du zinc et du fer, elle s'opère en faisant passer ce métal à l'état de ferrocyanure de potassium. Pour cela, la solution des métaux à l'état de sulfates est additionnée d'acide sulfureux puis neutralisée, on ajoute alors du cyanure de potassium en solution à 20 $^0/_0$, puis de la soude à 15° Bé, on étend à 300 centimètres cubes, ou électrolyse à froid avec un courant de 0,3 amp. ; le zinc se dépose alors seul.

— Sur la réaction au violet de méthyle sulfureux. Note de M. Causse.

Pour que la réaction du violet de méthyle sulfureux ait lieu avec une eau donnée il faut la présence d'un carbonate alcalin ou alcalino-terreux. Si l'eau est contaminée et que, par suite d'hydrolyse simple ou suivie de fermentation, les carbonates existant dans l'eau sont décomposés par la formation d'acide gras, la réaction n'aura plus lieu et on aura ainsi une indication relative à la contamination de cette eau.

— Sur la mesure des échanges respiratoires en milieu aquatique. Note de MM. Bounhiol et Foix.

— Les glandes mandibulaires des larves de lépidoptères. Note de M. L. Bordas.

— Sur un diptère (*Degeeria funebris. Mg.*) parasite de l'Altise de la vigne (*Haltica ampelophaga. Guer*). Note de MM. Vaney et Conte.

— Sur la brunissure de la vigne. Note de MM. Ravaz et Sicard.

— Sur la naissance d'un rameau latéral inséré sur l'axe hypocotylé après sectionnement de l'embryon. Note de M. P. Ledoux.

— De la spécialisation du parasite chez *l'Erysiphe graminis* D. C. Note de M. Marchal.

— La sexualité du genre *Monascus*. Note de M P. Dangeard

— Contribution à l'étude cytologique des zoochlorelles. Note de M. Villard.

— Sur la présence de la cadavérine dans les produits d'hydrolyse des muscles. Note de MM. Etard et Vila.

La présence de cadavérine en quantité très notable, observée dans le dédoublement de muscles simplement faisandés, explique les accidents qu'ils peuvent causer comme aliments. Pour isoler la cadavérine ainsi formée, on traite par l'acide sulfurique à 15 °/₀, à 100° la solution se fait aisément, on neutralise par l'ammoniaque et après élimination du sel formé, on défèque, on rend alcalin par de l'hydrate de baryum, puis on agite avec du chlorure de benzoyle pour transformer la cadavérine en dérivé benzoylé. Il se forme un précipité, on le reprend par la potasse bouillante à 2 °/₀ et par refroidissement le dérivé benzoylé se dépose sous forme d'aiguilles feutrées.

— De la disposition des écailles chez le *Mesosaurus tenuidens* de M. P. Gervais. Note de M. Léon Vaillant.

— Inertie rétinienne au sens des formes. Sa variation suivant le critérium adopté. Formation d'une onde de sensibilité sur la rétine. Note de MM. Broca et Sulzer.

— La destruction des termites. Note de M. Loir.

On peut détruire les termites par l'emploi du gaz sulfureux dont on inonde la termitière. Le gaz détruit tout insecte larves et œufs.

— Sur la culture de la truffe. Note de M. R. Dubois.

— M. l'abbé Rousselot adresse une note « Sur les caractéristiques des voyelles, les gammes vocaliques et leurs intervalles ».

— M. Mac Dowal adresse une note écrite en anglais, sur les taches solaires et la température de l'air.

Séance du 2 juin. — M. le ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts adresse l'ampliation du décret par lequel M. le Président de la République approuve l'élection de M. Munier-Chalmas en remplacement de M. Hautefeuille décédé.

— Sur certaines singularités des équations linéaires aux dérivées partielles du type elliptique. Note de M. Emile Picard.

— Sur de nouveaux fossiles du Soudan. Note de M. A. de Lapparent.

Il résulte de l'examen des différents fossiles, oursins, nautiles, ammonites découverts du Soudan, que, à l'époque crétacé, toute la partie de l'Afrique située au nord du 13-14ᵉ degré de latitude, nord était occupée par une vaste mer, laissant émerger d'un côté le massif de l'Abyssinie, de l'autre une île embrassant l'Aïr, les Tassili, l'Ahaggar et le Tademaït.

— Travaux astronomiques et magnétiques à Madagascar. Note du P. Colin.

— M. le Maire de Chartres invite l'Académie à se faire représenter le dimanche 7 juin, à l'inauguration d'un monument élevé à Chartres en mémoire des expériences faites par Pasteur.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance, deux brochures concernant M. P. P. Dehérain.

— Sur les propriétés infinitésimales des systèmes linéaires de cercles. Note de M. Mesuret.

— Sur l'anisotropie de la soie et la valeur du coefficient de Poisson. Note de M Beaulard.

— Sur le magnétisme des liquides et des cristaux. Note de M. G. Meslin.

— Sur la conductibilité calorifique du fer dans le champ magnétique. Note de M. A. Lafay.

1° L'effet observé par M. Maggi (modification de la conductibilité du fer par le magnétisme) semble dû à un phénomène de convection ; 2° Dans un champ très intense, la conductibilité du fer subit très probablement une diminution appréciable.

— Sur l'utilisation de l'énergie pour les transmissions de télégraphie sans fil. Note de M. Ferrié.

— Sur les rayons émis par le plomb radioactif. Tote de MM. Korn et Strauss.

Il doit y avoir dans les rayons radioactifs émis par le plomb : 1° Un rayonnement qui traverse facilement des plaques de verre, aluminium, etc. qui influence surtout les plaques photographiques et qui n'a qu'un faible pouvoir électroactif (dû à l'ionisation de l'air) ; 2° Un effet d'un grand pouvoir électroactif (produit probablement par une substance très fine se dégageant de la matière active qui se dissout dans l'air ambiant) qui n'est pas aussi pénétrant que le premier rayonnement.

— Sur l'émanation du sodium et son coefficient de diffusion dans l'air Note de MM. Curie et Daune.

— Sur la purification de l'hydrogène industriel par le froid (Expériences récentes faites à Chalais, par M. G. Claude). Note de M. le colonel Ch. Renard

Ces expériences ont eu pour but l'application du froid produit par l'air liquide à la purification de l'hydrogène. Les résultats fournis permettent d'espérer que ce procédé pourra s'appliquer industriellement.

— Sur la cémentation des aciers. Note de M. Guillet.

D'après cette note on peut conclure que : 1° la vitesse de pénétration de carbone dans les aciers dépend de la température, du temps et de la réaction chimique que le cément peut produire ; 2° les expériences faites n'ont pas encore permis de déterminer la solubilité du carbone, dans le fer, mais il semble s'établir un état d'équilibre qui est détruit par une opération ultérieure ; 3° par simple cémentation, certains aciers au nickel acquièrent la même dureté que les aciers au carbone par cémentation suivie de trempe ; 4° les aciers à fer se cémentent à deux températures auxquelles les aciers au carbone n'éprouvent aucune modification.

— Décarburation des aciers et lames métalliques minces par évaporation dans le vide. Note de M. Belloc.

— Sur la forme que prend toujours l'iodure mercurique en sortant de dissolution. Note de M. Gernez.

Les deux espèces de changement d'état de l'iodure mercurique double, soit par volatilisation, soit par dissolution, amènent ce corps à la variété instable jaune, même lorsqu'ils sont effectués aux températures où l'iodure rouge est la figure d'équilibre stable si basse que soit la température.

— Observations relatives à la précipitation du manganèse par l'acide persulfurique en liqueur acide. Note de M. Baubigny.

Il résulte de cette note que la quantité de persulfate nécessaire pour opérer la précipitation en liqueur acide d'un poids déterminé de manganèse ne dépend pas sensiblement du volume de la solution, mais bien de l'acidité du milieu prise en valeur relative et non en valeur absolue.

— Les alliages de cuivre et de magnésium. Note de M. O. Boudouard.

La courbe de fusibilité des alliages de cuivre et de magnésium faisait prévoir l'existence de trois combinaisons définies Cu^2Mg, $CuMg$ et $CuMg^2$.

La métallographie microscopique et l'analyse chimique confirment l'existence de ces combinaisons définies. Pour l'essai chimique on traite l'alliage par l'acide chlorhydrique à froid. La combinaison $CuMg^2$ est isolée par traitement par HCl à 5 % et les autres en attaquant par l'acide chlorhydrique à 1 %.

— Sur les siliciures de chrome. Note de MM. Lebeau et Figueras.

En faisant réagir au four électrique sur un mélange de cuivre et de chrome des proportions variables de silicium, sous la forme de cuivre silicié, de silicium libre ou de silicium naissant provenant de l'action du sodium sur un fluosilicate alcalin, on a obtenu quatre siliciures de chrome dont trois ont déjà été préparés. Le quatrième qui est nouveau a pour formule Sr^2Cr^3. Il cristallise en prismes quadrangulaires ; sa densité à 0° est 5,6, il raye le verre mais non le quartz.

La réduction électrolytique des acides incomplets. Note de M. Marie.

En résumé, la double liaison éthylénique est susceptible de fixer l'hydrogène par électrolyse.

— Sur l'acétylène bibromé CBr = CBr. Note de M. Lemoult.

Pour préparer ce corps on enlève 2 molécules de HBr au tétrabromométhane symétrique par la potasse alcoolique. Toutefois il est préférable de transformer au moyen de l'éthylate de sodium le dérivé tétrabromé en dérivé tribromé puis de traiter ce dernier par la potasse alcoolique à froid, puis à distiller au bain-marie dans un courant d'azote privé d'oxygène. On obtient une huile lourde qui est l'acétylène bibromé.

— Sur le *Pyronema confluens*. Note de M. A. Dangeard.

— Sur les caractères botaniques du mycélium truffier. Note de M. Matruchot.

— Caractères morphologiques des pleurocécidies caulinaires. Note de M. C. Houard.

— Sur quelques algues fossiles des terrains anciens. Note de M. B. Renault.

— Sur l'état actuel du volcan de la montagne Pelée. Note de M. Giraud.

— Sur la géologie du pays de Cinglais (Calvados). Note de M. Bigot.

— Sur les recouvrements survenus dans la partie surélevée des Pyrénées. Note de M. Joseph Roussel.

— Sur les caractères graphiques de la fatigue dans les mouvements volontaires chez l'homme. Note de MM. Imbert et Gagnière.

— Dégradation des hydrates de carbone dans l'organisme animal. Note de MM. Bach et Battelli.

La dégradation des hydrates de carbone se fait par deux séries de réactions qui alternent. Dans les dédoublements, on a comme produit constant l'acide carbonique et dans les oxydations l'eau. L'acide carbonique est toujours éliminé par dédoublement, jamais par oxydation. Dans l'oxydation, l'oxygène se porte sur l'hydrogène et jamais sur le carbone. La plus grande partie de l'énergie est donnée par l'oxydation de l'hydrogène par l'oxygène du sang. Le glucose par exemple donne de l'acide lactique, puis de l'alcool et de l'anhydride carbonique. L'alcool est oxydé et donne de l'acide acétique qui se dédouble à son tour en méthane et acide carbonique. Le méthane est oxydé en acide formique qui est ensuite dédoublé en gaz carbonique et hydrogène. Ce dernier est brûlé et transformé en eau. Du reste, l'étude thermochimique justifie cette conception ; aussi, l'idée de la respiration anaérobie comme source importante d'énergie, émise par M. Gautier, n'est-elle pas admissible pour les animaux supérieurs.

— M. Levesque adresse un mémoire relatif à un « nouvel anémomètre de pression ».

— M. Millot adresse un mémoire sur des documents chinois signalant lap résence de baleines, sur les côtes de la province de Canton jusqu'au commencement du xix^e siècle, décrivant la pêche des baleines et prouvant que le dragon, en tant qu'animal vivant, est, pour les populations des côtés méridionales de la Chine, la baleine et non quelque serpent de mer.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 13 mai 1903.

Gravures en hachures de 27 et 40 au millimètre pour rouleaux de calandres.

M. Albert Keller a adressé au secrétaire les rectifications et observations suivantes touchant la communication faite par M. Dépierre à la séance du comité de chimie du 11 février 1903 :

« Il a été convenu que je vous adresserais, par écrit, la rectification concernant le paragraphe dans lequel M. Dépierre dit que le brevet anglais Schreiner n° 7637 (1895) indique un nombre de rayures minimum et maximum de 12 et 30 par millimètre. M. Dépierre a mal interprété le sens de l'énoncé du brevet anglais, qui est, du reste, en parfait accord avec le texte du brevet allemand ; il y est dit : *The various surfaces producted by pressing the fabric to be improved in the manner described may be so small, that a millimeter may have about 12 to 30 of them*, et dans le brevet allemand : 10 à 40. Le texte allemand dit *Fläche*, et ces deux mots, *surface* en anglais et *Fläche* en allemand, veulent dire *facettes*. Or, chaque hachure comptant incontestablement 2 facettes, 12 à 30 facettes se rapportent à 6 ou 15 hachures dans le brevet anglais annulé, et 10 à 40 ou 5 à 20 dans le brevet allemand valable. Quant aux petits échantillons mesurant 15 millimètres sur 30, et que M. Dépierre a présentés comme exemplaires de tissus gaufrés avec rouleaux portant 21 et 27 hachures au millimètre, ils ne présentent aucune trace de *silver finish* (1). Ils ne constituent, par conséquent, à aucun degré, des documents de nature à infirmer la priorité de mes droits quant à l'obtention du *silberglanz* au moyen d'une gravure offrant un nombre de hachures dépassant 20 au millimètre ; M. Dépierre le déclare lui-même dans le paragraphe

(1) Le comité de chimie laisse à M. Keller la responsabilité de cette affirmation, par la seule raison qu'il n'est pas à même de la contrôler.

qui termine sa communication, et qui est libellé comme suit : « Il n'est question ici, dit M. Dépierre, « que du nombre de rayures, et nous ne discutons ni la forme, ni la profondeur qu'elles peuvent avoir, « ni l'usage que l'on peut en faire. »

Réponse de M. Dépierre. — « Relativement aux observations de M. Keller, il me semble que la question a été déplacée par lui. J'ai tenu simplement à constater qu'en 1902, on pouvait faire 27 1/2 rayures sur tissu et 40 sur papier, et rien d'autre. Je n'ai présenté l'échantillon anglais que dans le but de faire voir que les 27 1/2 hachures ont déjà été produites en 1900. Quant au nombre de facettes, il y a bien 12 à 30 facettes, soit 6 à 15 rayures, spécifiées dans le brevet anglais, et 5 à 20 rayures, soit 10 à 40 facettes dans le brevet allemand. Mon échantillon sur tissu porte 27 1/2 hachures, soit 55 facettes, et l'échantillon sur papier 40 hachures, soit 80 facettes. »

Blanchiment du coton. Cuve Robert Weiss. — M. Robert Weiss adresse au comité des renseignements complémentaires sur son nouveau système de cuve de blanchiment :

« La circulation se fait à volonté de haut en bas ou de bas en haut. Dans la pratique, en général, alternativement dans les deux sens, au moyen d'une même pompe se mouvant à volonté, dans un sens ou dans l'autre, par la simple manœuvre de robinet. C'est grâce à ce genre de circulation, unique à ma connaissance, que la marchandise ne se tasse pas du tout, ainsi que la pratique l'a démontré dans chaque appareil installé, et le fait est facile à comprendre parce que le liquide ne pèse pas, et ne peut pas peser sur la marchandise à traiter.

« Les paniers, étant élastiques, servent à rendre le travail de la cuve ininterrompu, comme dans l'appareil Mather et Platt et, au point de vue technique, à augmenter beaucoup et à volonté le contact entre la marchandise et les parois de la cuve, ce qui empêche la lessive de suivre de préférence les parois et de se frayer un chemin entre elles et la marchandise Une pratique de 18 mois a affirmé ces résultats. »

Acide α-naphtolmonolsulfonique 1 : 4 obtenu par le traitement de l'acide α-naphtylaminemonosulfonique 1 : 4 par le bisulfite de soude. — Pli cacheté n° 888, déposé le 16 mai 1896, par M. le Dr Robert Lepetit. L'examen de ce pli est renvoyé à M. Nœlting.

Amines primaires. Nouveaux dérivés obtenus avec l'aldéhyde formique et les bisulfites. — Pli cacheté n° 1170, déposé le 6 mars 1900, par M. le Dr Robert Lepetit.

Dérivés de l'indigo obtenus en traitant les bases méthylène exosulfonées par le cyanure et le sulfocyanure de potassium. — Pli cacheté n° 1170, déposé le 6 mars 1900, par M. le Dr Robert Lepetit. Ces deux travaux, réunis dans le même pli, sont renvoyés à l'examen de M. Nœlting.

Matières colorantes tétrazoïques diverses dérivées de la para et de la méta nitraniline. — Pli cacheté n° 730, déposé le 13 avril 1893, par M. le Dr Robert Lepetit. L'examen de ce pli, accompagné de 45 échantillons teints ou imprimés, est remis à M. Nœlting.

Théorie du rouge turc, par M. Ad. Schlieper père. — M. Ad. Schlieper fils adresse à la Société industrielle une introduction qu'il désire voir figurer en tête du travail de son père et dont la traduction a été faite par M. Ch. Brandt. M. Ad. Schlieper a fait remettre à la Société, par M. Félix Weber-Guth, 6 échantillons destinés à figurer dans le texte du mémoire.

Albumine d'œuf (succédané). — Concours au prix n° 34. Devise : « Le ferment ne peut rien sans matière minérale ». — Rapport de M. Camille Favre sur un nouvel épaississant pouvant remplacer dans l'industrie des toiles peintes l'albumine sèche des œufs :

« Messieurs,

« Vous avez bien voulu me charger de l'examen d'un succédané de l'albumine des œufs, concourant au prix n° 34.

« J'ai imprimé comparativement deux couleurs à l'outremer contenant l'une de l'albumine des œufs et l'autre le produit à examiner ; ce dernier étant fortement coloré en jaune, la nuance obtenue en souffre et, en outre, elle n'offre aucune solidité au lavage.

« Ci-joints les échantillons imprimés. Dans ces conditions, le produit ne répondant pas aux conditions demandées par le prix n° 34, je vous propose, Messieurs, le dépôt de cette note aux archives de la Société.

« Lœrrach, le 7 avril 1903. « Camille Favre. »

Le comité adopte les propositions du rapporteur.

Brevet Rolffs pour l'article enlevage sur rouge de paranitraniline. — M. H. Schmid annonce, par lettre datée du 24 avril 1903, que le brevet Rolffs, que la Société industrielle de Mulhouse a attaqué, a été annulé par la cour de Leipzig.

Encre à marquer les tissus destinés à la teinture en couleurs foncées. Concours au prix. Devise : « *Das Gute bewährt sich selbst* ». — Rapport de MM. Jaquet et Trautmann :

« L'encre à marquer qui fait l'objet d'une demande de prix a été essayée : au point de vue de l'altération du tissu pendant le flambage, au point de vue de sa résistance aux agents de blanchiment, et au point de vue de sa faculté de réserver les couleurs d'impression et de teinture.

« L'altération au flambage est très prononcée, surtout pour le flambage à la plaque.

La résistance au blanchiment est bonne, à condition de ne traiter les pièces que quelques jours après le marquage.

« Enfin, cette encre ne réserve nullement les couleurs de teinture et d'impression ; par conséquent, elle ne répond en aucune façon aux conditions énumérées dans le prix n° 37.

« Pfastatt, le 13 mai 1903. « Jaquet. Trautmann. »

D'accord avec les rapporteurs, le comité adopte leurs conclusions.

Sur la proposition de M. Albert Scheurer, MM. Georges Jæglé et Louis Zuber sont nommés membres du comité.

Blanchiment du coton. — Emploi des sulfoléates pour enlever les taches de pétrole. Le rapport sur ce travail sera présenté au comité à la séance de juin.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-SEPTIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVII[e] — II[e] PARTIE

Livraison 740 AOUT Année 1903

CONTRIBUTION A LA CHIMIE DES TERRES RARES

I. — Les Minéraux thorifères (1)

Par le D[r] Johannes Schilling.

Thorine

La thorine dont l'importance est si grande au point de vue de l'industrie de l'éclairage est extraordinairement répandue dans les minéraux et on peut se rendre compte que cette matière, d'abord considérée comme rare, est un des constituants importants de la croûte terrestre. Comme depuis les nouveaux travaux sur le thorium on n'a pas mis en évidence sa présence dans la nature, nous avons établi une courte liste des minéraux thorifères que nous avons groupés en tables.

Découverte du thorium

Berzélius (2), dans les années 1814 et 1815, fit quelques recherches sur des composés renfermant du fluor et des oxydes du cérium et de l'yttrium, provenant de Finbo, près Fahlum (Suède). Il croyait avoir trouvé une nouvelle terre qu'il considérait comme l'oxyde d'un élément inconnu jusque-là et qu'il nomma « thorium » d'après le nom de l'ancienne divinité germanique, Thor. Berzélius n'avait en sa possession que de faibles quantités de cette substance (à peine 0,5 gr.), de telle sorte qu'une recherche étendue lui fût impossible. Il la compara avec la zircone qui lui semblait s'en rapprocher le plus et, pris de défiance, se demanda si cette terre n'était pas une combinaison de la zircone avec un acide fixe (3).

En 1824, au moment où Berzélius exécutait ses recherches sur le fluorure de zirconium (4), il renouvela ses tentatives sur l'oxyde prétendu de thorium. Il trouva alors que ce n'était pas de la zircone en présence de laquelle il se trouvait, mais bien de l'yttria à l'état de phosphate basique. Il arriva à la découverte de l'acide phosphorique par l'emploi du chalumeau, mode d'investigation alors tout nouveau.

En 1829 (5), Berzélius reçut du célèbre minéralogiste, le prof. Jens Esmark de Christiana, un nouveau minéral que Probste Esmark, fils du précédent, avait découvert dans une syénite à Lœvœ, une île avoisinant la ville de Brevig (Norvège). Ce minéral contenait plus de 50 % d'une terre qui possédait un si grand nombre des propriétés de la ci-devant thorine qu'au début Berzélius crût avoir affaire à elle et qu'il lui conserva le nom de thorine. Ce n'était pas le cas pourtant, comme il le reconnut plus tard, mais il s'appuyait sur les faits pour la considérer comme une nouvelle terre.

Mais le nom de « thorine » était entré dans la science et l'ancienne description convenait assez bien à la nouvelle terre, alors Berzélius lui laissa ce nom et il appela l'élément « thorium » et le minéral « thorite ».

Berzélius a alors étudié la thorine (6), ses propriétés chimiques et les sels du thorium. Le thorium

(1) *Zeits. für angewandte Chemie*, 869 et 921, 1902.
(2) *Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogie, Vetenskap Stockholm*, p. 76.
(3) *Jahresbericht der Königlichen Akademie*, 1882, 10.
(4) *Abhandlungen der Konig. Akademie der Wissenschaft.*, 1824, II; *Pogg. Annalen*, IV, 1-143, 1825.
(5) *Kong. Vetenskap. Akadem Handlingar.*
(6) *Loco citato.*

était considéré comme extraordinairement rare, car il paraissait n'exister que dans la thorite. En 1833, Wöhler (1) le découvrait dans un pyrochlore, qui en contenait 5 % et que de Humboldt lui avait rapporté de Miask (Sibérie). La présence de la thorine dans ce minéral fut contestée par Hermann (2) en 1845 et l'observation précédente fut considérée comme une erreur. Wöhler (3), renouvelant ses recherches, maintint ses données comme exactes, ce qui fut enfin confirmé par celui qui avait découvert le thorium, Berzélius.

Enfin Bergemann, à Bonn, trouva en 1850 (4) le thorium dans « l'orangite », minéral découvert par Krantz et qu'on lui avait donné comme étant de « l'Enkelite » ou « Eukolite » ; en réalité, ce corps est une variété de thorite. (Nous verrons plus loin les rapports de la thorite à l'orangite dans la deuxième partie de ce travail : « Recherches sur les minéraux thorifères proprement dits ».) Bergemann avait cru tout d'abord que l'orangite renfermait un nouvel élément qu'il découvrait (5), aussi d'après le nom d'une divinité, le Thor du Nord, « Donar » le désignait-il sous le nom de « Donarium ». Mais en 1842, Damour (6) à Paris, Berlin (7) à Lund et Bergmann (8) à Bonn, l'identifiaient avec le thorium. Ensuite, Mosander et Chydenius (9) trouvaient du thorium dans l'« Euxénite » d'Arendal, Hermann (10), dans l' « Eschynite » et la « Samarskite ». Le thorium se rencontre aussi dans la « Gadolinite » et l' « Orthite », minéraux du groupe cérifère. Bahr (11), en 1862, s'imaginait d'abord découvrir un nouveau métal dans la « Wasite », variété d'orthite, qu'il baptisait « Wasium » en l'honneur de Gustave Wasa ; il s'aperçut bientôt que ce corps était identique au thorium.

Récemment, Hidden et Mackintosh (12) ont découvert quelques minéraux nouveaux très riches en thorium ; 1° L' « Auerlite » qui provient de la *Green River*, dans le comté d'Henderson (N. Caroline). C'est un silico phosphate de thorium ayant une couleur allant du jaune citron au brun, cristallisé dans le système tétragonal. Il renferme 10 % de thorine. 2° L' « Yttrialite », minéral se rapprochant de la Gadolinite, de *Buffton sur la rivière du Colorado*, dans le comté de Llano (Texas). Ce minéral vert olive est un silicate d'yttrium et de thorium. 3° La « Nivénite », uranate de plomb, thorium et yttrium, anhydre, qui se rapproche de l'uraninite et ses variétés la « Clévéite » et la « Bröggerite ».

La présence du thorium dans la « Monazite », découverte par de Kersten (13) a été avant tout d'une grande importance pour l'industrie actuelle. De proche en proche, le nombre des minéraux dans lequel la présence du thorium, considéré d'abord comme si rare, a été constatée, est monté, d'après mon évaluation, à environ 50. Dans le tableau suivant, les minéraux thorifères dont j'ai pu rencontrer la désignation dans les périodiques ont été réunis. Leur composition est brièvement indiquée, on trouve aussi leur teneur en oxyde de thorium, leur provenance et l'indication de ceux qui les ont étudiés. Nous donnerons aussi les indications des mémoires originaux.

(1) *Pogg. Ann.*, XXVII (103), 80. — (2) *Id.*, LXX, 336.
(3) *Nachr. v. d. Gottingen. A. Univers.*, 1846, n° 18. — (4) *Pogg. Ann.* LXXXII, 586.
(5) *Pogg. Ann.*, LXXXII, 561. — (6) *Comptes rendus*, XXXIV, 685, **1852**.
(7) *Pogg. Ann*, LXXXV, 557 et LXXXVII, 609. — (8) *Id.*, LXXXV, 558.
(9) *Kemisk undersækning af Thorjord och Thorsalter*. Helsingfors **1861** ; *Pogg. Ann.*, CXIX, 43.
(10) *Pogg, Ann.*, XL, 21, 28, 93.
(11) *Œfversigt af. kon Vetenskap Acad. Förhandlingar.*, **1862**, 415. *Ann. Chem. Pharm.*. CXXXII, 227.
(12) *Ann. Journal of. Science* (3) XXXVI, 461-463, XXXVIII, 474 et (4) XIII, 145-52. *Zeits für. Krist.*, XV, 295 97, **1889**, XIX, 91, **1891**, XXII, 570, **1894**. — (13) *Pogg. Ann.*, XLVII, 385.

TABLEAU I

Poids spécifique	Nom du minéral	Découvert		Provenance	Composition chimique		Analysé		Index
		en	par		ThO^2 %	Autres constituants	en	par	
4,9-5,23	Aeschynite	1825	Berzélius	Miask (Oural)	22,91	Sn, Ti, Th, Nb, Ce, La, Di, Y, Ca, Fe, H^2O.	1865	Hermann	(1)
id.	id.	id.	id.	id.	22,57	id.	1866	id.	(2)
5,23	id.	id.	id.	id.	15,72	id.	1867	Marignac	(3)
id.	id.	id.	id.	id.	18,75	id.	1868	Hermann	(4)
id.	id.	id.	id.	id.	13,86	id.	1873	Marignac	(5)
5,168	id.	id.	id.	id.	17,55	id	1877	Rammelsberg	(6)
id.	id.	id.	id.	id.	10,00	id.	1895	Schmelk	(7)
3,601-3,46	Alvite	id.	id.	Alve, Helle et Narestö (Norvège).	15,13	Ce, Y, Zr, Si, Ca, Al, Mg, Cu, Sn, H^2O.	1855	Forbes et Dahl	(8)

(1) *Journal für praktische Chemie*, XCV, 128. — (2) *Loco. cit.*, XCVII, 344.
(3) *Bibliothéque de l'Université de Genève*, août 1867, XXV, 286 ; *Archives des Sciences physiques et naturelles*, 1867 ; *Journ. f. pr. Chem.*, CII, 452. — (4) *Journ. f. pr. Chem.* CV, 321. — (5) *Poggendorf's Annalen*, CL, 214. — (6) *Monatsberichte der Berliner Akademie*, 1877, 656 ; *Zeitschrift geologischen Gesellschaft*, 1877, XXIX, 815. — *Zeitschrift für Krystallographie* 1879, III, 102. — (7) *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1895, 542. — (8) *Journ. f. pr. Chem.*, LXVI, 447.

Poids spécifique	Nom du minéral	Découvert en	Découvert par	Provenance	Composition chimique: ThO^2 °/₀	Composition chimique: Autres constituants	Analysé en	Analysé par	Index
3,95	Ancilyte	1897	Flink	Narsaruk dans le fiord de Tunugliarfik (Sud du Groenland).	0,20	Ce, CO^2, Fe, Mn, Sr, Ca, H^2O, F.	1899	Mauzelius	(9)
4,28-5,7	Annerœdite	1881	Brœgger et Blomstrand	Annerœd, près Moss.	2,37	Si, Nb, U, Zr, Sn, Ce, Y, Al, Fe, Mn, Ca.	1881	Blomstrand	(10)
4,422-4,766	Auerlithe	1888	Hidden et Mackintosh	Fremann Mine sur la Green River, Henderson C° (Caroline du Nord).	69,23	H^2O, CO^2, Si. P, Fe, Ca, Mg, Al.	1888	Hidden et Mackintosh	(11)
id.	id.	id,	id.	id.	70,13	id.	id	id.	(11)
4,051-4,075	id,	id.	id.	id.	72,16	id.	1889	id.	(12)
5,12	Bastnäsite (Fluocerite)	1824 1841	Berzélius Hust	Cheyenne, Mountain, Pikes Peak Colorado.	10,02	F, Ce, La, CO^2	1899	Hillebrand	(13)
id.	Brœggerite (Uraninite)	1884	Blomstrand	Annerœd, près Moos.	5,64	Ce, Y, U, Pb, Fe, Ca, Si, H^2O	1884	Blomstrand	(14)
4,114	Calciothorite	1887	Brœgger	Laven et Arœ	39,35	Si, Ce, Y, Al, Mn, Ca, Mg, Na, H^2O.	1887	Clève	(15)
4,407	Cappelenit	1879 1884	Cappelen Brœgger	Petit Arœ	0,79	Ce, Y, Si, B, Na, K, H^2O.	1885	id.	(16)
5,08	Cerite (Certitanite)	1751	Cronstedt	Batoum (Caucase)	0,73	Si, Ce, La, Di, Y, Er, Zr, Ti, U, P, Ca, Fe, Cu, S, H^2O.	1896	Tschernik	(17)
7,48	Clévéite (Uraninite)	—	Nordenskiöld	Garta près d'Arendal	4,60	Ce, Y, U, Pb, Ca, Mg, H^2O.	1874	Lindstrœm	(18)
id.	id.	—	—	id.	4,76	id.	1878	Calculé par Nordenskjœd	(18)
id.	id.	—	—	Christiania fiord	4,71	id.	1884	Blombstrand	(19)
4,13	Cordylite (Parisite)	1897	Flink	Narsarsuk dans le fiord de Tunungdliarfik, (Sud duGroenland)	0,30	Ce, Y, CO^2, Fe, Ba, Ca, H^2O, F.	1899	Mauzelius	(20)
3,70	Cyrtolite (Malacon, Zirkon)	1867	Knowton	Devils Heat, Mt., Douglas C°, Colorado Pikes Peak region.	1,16	Ce, Y, Zr, Si, Fe, Ca, Mg, Cu, Na, H^2O.	1888	Hillebrand	(21)
3,388	Erdmmannite	1853	Esmark et Berlin	Stockœ près Brevig	9,93	Si, Zr, Ce, La, Di, Y, Er, Fe, Gl, Ca, K, Na, H^2O.	1877	Engstrœm	(22)
3,59	Eukolite (Titanite)	1843	Scheerer	Langesundfiord	0,18	Ce, Y, Si, Ti, Ca, Fe, Mg, Na, K.	1890	Lindstrœm	(23)
4,39	Eukrasite	1877	Paykull	Brevig	35,96	Si, Ti, Sn, Zr, Mn, Ce, La, Di, Y, Er, Fe, Al, Ca, Mg, K, Na.	1877	Paykull	(24)

(9) *Meddeleser om Grönland*, Copenhague, 1899, XXIV, 1 ; *Bulletin de la Société française de Minéralogie*, XXIII, 25 ; *Zeitschr. Kryst.*, 1902, XXXIV, 651. — (10) *Geolog. För. Förhandlingar*, V, 326 ; *Zeits. Kryst.*, X, 1885, 495. — (11) *American Journal of Science* (3) XXXVI, 461 ; *Zeits. Kryst.*, XV, 1889, 295. — (12) *Am. Journ. o. Sc.*, 1891 (3), XLI, 538 ; *Zeits. Kryst* , XXII, 1894, 419. — (13) *Am. Journ. o. Sc.* (4) VII, 51 ; *Zeits. Kryst.* 1901, XXXIV, 95. — (14) *Journ. f. prak. Chem.*, CXXXVII, 191. — (15) *Geol. För. Förhandl*, IX, 252 avec Brœgger. *Zeits. Kryst.* XVI, 127. — (16) Avec Brœgger, *Geol. För. Förhandl.*, 1885, VII, 559 ; *Zeits. Kryst.* 1885, X, 504 ; 1890, XVI, 462. — (17) *Journal de la Société impériale de physique et chimie* [illegible] *Saint-Pétersbourg*, XXVIII. 345 ; *Pharmaceutische Zeitung für Russland*, XXXV, 263 ; *Zeits. Kryst.*, 18[illegible] XXXI, 514. — (18) *Geol. För. Förhandl.*, IV, 28 ; *Zeits. Kryst.*, 1879, III, 201. — (19) *Journ. f. pr. Ch* [illegible] CXXXVII, 200. — (20) Avec Flink, Bœgglid, Wintet et Ussing, *Medd. om Grönland*, Copenhague, 1899, XXIV ; *Bull. Soc. franc. Min* , XXXIII, 25 ; *Zeits. Kryst.* XXXIV, 1901, 647. — (21) *Proceedings of Colorado Science Society*, 1888, III, 38 ; *Zeits. Kryst.* 1891, XIX, 639. — (22) *Diss. Upsala* 1877, 28 ; *Zeits. Kryst.* 1879, III, 200. — (23) Avec Brœgger, *Zeits. Kryst.* XVI, 514. — (24) *Geol. För Förhandl*, III, 350 ; *Zeits. Kryst.* II, 1878, 308 ; Brœgger, *Zeits Kryst.* 1790, XVI, 129.

Poids spécifique	Nom du minéral	Découvert		Provenance	Composition chimique		Analysé		Index
		en	par		ThO^2 %	Autres constituants	en	par	
4,96	Euxénite	1839	Scheerer	Arendal	6,28	Nb, Ta, Y, Ti, Pb, U, Zr, Ce, Al, Fe, Si.	1866	Chydenius	(25)
4,996	Euxénite (Aeschynite)	—	—	Embabaan (Swaziland, Afrique)	0,61	id.	1898	Pror	(26)
—	Fergussonite	1815	Berzelius ?	Hampeny, Norw.	3,44	Ta, Nb, Y, U, Fe, Ca, Pb, F, H^2O.	1869	Hermann	(27)
5,66	id.	—	—	Buffton on Colorado-River, Llano C°, Texas.	3,38	id.	1889	Hidden	(28)
4,36 bis 4,48	id.	—	—	id.	0,83	id.	1889	id.	(29)
4,06 bis 4,17	Freyalithe	1878	Esmark	Barkevik-scheeren	28,39	Si, Ce, La, Al, Fe, Mn, Na, H^2O.	1878	Damour	(30)
—	Gadolinite	1728	Arrhenius	Ytterby	1,0	Si, Y, Ce, Fe, Ca, Er, La, Di, Al, Mg, K, Na, H^2O.	1862	Bahr	(31)
—	id.	—	—	Norvège	ca. 1,0	id.	1883	Auer von Welsbach	(32)
4,56	id.	—	—	Devils Head Mountain, Douglas C°, Colorado.	0,89	id.	1886	Eakins	(33)
4,59	id.	—	—	id.	0,81	id.	1886	id.	(34)
4,33	id.	—	—	Hitteroe	0,35	id.	1887	Blomstrand	(35)
4,096	id.	—	—	Ytterby	0,32	id.	1887	id.	(36)
4,05	id.	—	—	id.	0,25	id.	1887	Walin	(37)
—	id.	—	—	Llano C°, Texas	0,58	id.	1890	Eakins	(38)
4,02	id.	—	—	Malœ, S.O. von Grimstad, Norw.	0,88	id.	1890	Petersson	(39)
4,06	id.	—	—	Carlberg Stora Tuna, Darlekarlie.	0,83	id.	1890	id.	(40)
4,51	id.	—	—	Hitteroe	0,39	id.	1890	id.	(41)
4,24	id.	—	—	Ytterby	0,30	id.	1890	id.	(42)
4,29	id.	—	—	id.	0,41	id.	1890	id.	(43)
—	id.	—	—	Broddbo	0,37	id.	1890	id.	(44)
—	id.	—	—	Gamla Kararfvet	0,32	id.	1890	id.	(45)
—	id.	—	—	Nya Kararfvet	Spur	id.	1890	id.	(46)
4,288	id.	—	—	Hitteroe	0,41	id.	1891	id.	(47)
5,509	Gadolinite	—	—	Ytterby	0,39	Si, Y, Ce, Fe, Ca, Er, La, Di, Al, Mg, K, Na, H^2O.	1891	id.	(48)
3,29	Johnstrupite	1888	Brœgger	Langesund-fjord	0,79	Si, Ti, Al, Fe, Mn, Ca, Mg Na, K, H^2O, Ce, Y, Zr.	1890	Bäckstrœm	(49)
4,286-4,305	Karyocérite	1882	id.	Arœscheeren près Stockoe	13,64	Si, Ta, P, C, B, F, Zr, Ce, Al, Fe, Mn, Di, La, Y, Ca, Mg, Na, H^2O.	1888	Cleve	(50)

(25) *Bull. Soc. Chim.* (2), VI, 433. — (26) *Min. Mag. and Journal of. Min. Soc.*, XII, n° 55, 96 ; *Zeits. Kryst*, XXXII, 279, (1900). — (27) *Journ. f. prakt. Chem.*, CVII, 134. — (28) *Am. Journ. Sc.* (3), XXXVIII, 447 ; *Zeits. Kryst.*, XIX, 92, (1891). — (29) *Loc. cit.* — (30) *Bull. Soc. min. de France*, I, 33 ; *Zeits. Kryst.*, III, 637 ; Brœgger, *Zeits. Kryst.*, XVI, 131. — (31) *Œfv af. K. vet. Akad. Förhand*, 415, (1862). — (32) *Monatsheft. Chem.*, IV, 630 ; V, 508, (1884). — (33) *Ch. News.*, LIII, 282 ; *Proc. Colorado. Science Soc.*, II^e partie, I, 32 ; *Zeits. Kryst.*, XII, 493, (1887). — (34) *Loc. cit.* — (35) Avec Blomstrand. — (36) *Id.* — (37) *Bull. U. S. Geol. Surv. Wash.* (1890), 64 ; *Zeits. Kryst* , XX, 494, (1892). — (38) *Diss.*, *Upsala* (1890) ; *Geol För. Förhandl*, (1890), 275 ; *Zeits. Kryst.*, XX, 377, 1892. — (39) *Loc. cit.* — (40) *Loc. cit.* — (41) *Loc. cit.* — (42) *Loc. cit.* — (43) *Loc. cit.* — (44) *Loc. cit.* — (45) *Loc. cit.* — (46) *Loc. cit.* — (47) *Œfv Kgl. Vet. Akad.*, XLV, 179 ; *N. Jahrb. f. Miner*, (1891), *I*, 372. — (48) *Œfv. Kgl. Vet. Akad.*, XLV, 179 ; *N. Jahrb. f. Min.*, (1891), I, 372. — (49) Brœgger, *Zeits. Kryst*, XVI, 81. — (50) *Loc. cit.*, XVI, 478, (1890).

Poids spécifique	Nom du minéral	Découvert en	Découvert par	Provenance	Composition chimique ThO^2 %	Composition chimique Autres constituants	Analysé en	Analysé par	Index
3,74	Kochelite	—	—	Schreiberhau (Silésie)	1,23	Si, Al, Nb, Zr, Y, Fe, Ca, U, Pb, H^2O.	1867	Websky	(51)
4,451	Koppite	—	—	Schreelingen am Kaiserstuhl (Baden)	10,81 (*)	Mo, Nb, Ce, Ca, Mg, Fe, Mn, K, Na, F, H^2O.	1865 (**)	Bromeis	(52)
—	Koppite (Pyrochlore)	—	—	id.	10,7 (*)	id.	1875	Knopp	(53)
4,6	Loranshite	—	Melnikow	Imbilax près Pithäranta (Finlande)	20,0	Ce, Y, Ta, Ca, Fe, Ti, Mg.	1897	Nicolajen	(54)
5,438	Mackintoshite	1890	Hidden et Mac-Kintosh	Llano C°, (Texas)	45,3	P, U, Ce, Y, Zr, Si, Ce, Ca, Mg, Pb, Na, Li, K, H^2O.	1893	Hillebrand	(55)
4,129	Mélanocérite	—	Brœgger et Clève	Langesund-fjord	1,66	Si, Ta, P, CO^2, B, F, Zr, Ce, Al, Fe, Mn, Di, La, Y, Ca, Mg, Na, H^2O.	1887	Clève	(56)
—	Monazite	—	—	—	—	Voir le tableau II	—	—	(56)
3,00	Mosandrite	1840	Erdmann	Loven	0,34	Si, Ti, Zr, Ce, Y, Fe, Mn, Ca, Mg, Na, K, F, H^2O.	1890	Bäckstrœm	(57)
8,01	Nivénite (Uraninite)	1899	Hidden et Mackinstosh	Buffton, Colorado River, Llano C°, Texas.	71,25	Y, U, Fe, Pb, H^2O.	1889	Hidden	(58)
5,397	Orangite (Thorite)	1899	Krantz	Brevig	71,25	Si, Fe, U, Mn, Ca, Mg, K, Na, P, H^2O.	1889	Bergemann	(59)
5,19	id.	—	—	id.	71,65	id.	1852	Damour	(60)
—	id.	—	—	Biœrnœ près Brevig	73,29	id.	1852	Berlin	(61)
4,888-5,205	id.	1850	—	Brevig	73,80	id.	1861	Chydenius	(62)
—	Orthite (Allanite)	1806	Gieseke	Tunaberg	3,48	Ce, Y, Si, Al, Ca, H^2O.	1865 à 1867	Clève	(63)
3,54	Orthite (Allanit)	—	—	Krageroe	Spur	Ce, Y, Si, Al, Ca, H^2O.	1865 à 1867	Clève	(64)
3,503	id.	—	—	Hitteroe	0,95	id.	id.	id.	(65)
3,37	id.	—	—	Kœrsbärshagen	1,51	id.	id.	id.	(66)
3,37	id.	—	—	Grönland	0,33	id.	id.	id.	(67)
3,041	id.	—	—	Ytterby près Stockholm	1,12	id.	id.	id.	(68)
3,33	id.	—	—	id.	1,63	id.	id.	id.	(69)
2,74	id.	—	—	Eriksberg près Stockholm	1,34	id.	id.	id.	(70)
2,872	id.	—	—	id.	1,50	id.	id.	id.	(71)
3,52	id.	—	—	Hitteroe	0,87	id.	1877	Engstrœm	(72)
3,48	id.	—	—	Chester C°, Pennsylvania	0,31	id.	1877	id.	(73)
3,38	id.	—	—	Stättokra	0,18	id.	1877	id.	(74)

(*) Renferme du cérium. — (**) Antérieure à cette date.

(51) *Zeits. d. geol. Ges.* XX, 250. — (52) *N. Knop, Der Kaiserstuhl im Breisgau*, 44 (1882). — (53) *Loc. cit.; N. Jahrb. f. Min.*, 66, (1875) ; *Zeits. d. geol. Ges.* XXVIII, 656. — *Zeits. Kryst.* I, 296, (1877). — (54) *Verhandlingen der Russichen mineralogischen Gesellschaft*, (2), XXXV, (1), (1897) ; *Zeits. Kryst*, XXXI, 505, (1899). (55) *Am. Journ Sc.* (3), XLVI, 98. — (56) Broegger, *geol. För. Förhandl.*, IX, 256 ; *Zeits. Kryst*, XVI, 468, (1890). — (57) Brœgger, *Zeits. Kryst.*, XVI, 80. — (58) *Am. Journ. Sc.* (3) XXXVIII, 474 ; *Zeits. Kryst.*, XIX, 91, (1891) ; Hillebrand, *Zeits. Kryst.*, XXII, 570, (1894). — (59) *Pogg. Ann.*, 82, 561. — (60) *C. R.*, XXXIV, 685. — (61) *Pogg. Ann.* LXXXV, 557. — (62) *Diss. Helsingfors*, 1861 ; *Pogg. Ann.* CXIX, 43. — (63) Nils Engstrœm, *Diss , Upsala*, 1877 ; *Zeits. Kryst.*, III, 195. — (64-71) Nils Engstrœm, *Diss., Upsala* (1877) ; *Zeits. Kryst.*, III, 195. — (72-74) *Undersöking af nogra mineral som innehålla sallsynta jordarter. Inaugural Diss., Upsala* (1877) ; *Zeits. Kryst* III, 390, (1877).

Poids spécifique	Nom du minéral	Découvert		Provenance	Composition chimique		Analysé		Index
		en	par		ThO^2 %	Autres constituants	en	par	
3,39	id.	—	—	Ytterby	traces	id.	1877	id.	(75)
3,39	id.	—	—	Alve près Arendal	2,49	id.	1877	id.	(76)
3,32	id.	—	—	Egedes Minde, Grœnland	1,17	id.	1877	id.	(77)
3,33	id.	—	—	Näsikilien, Arendal	1,14	id.	1877	id.	(78)
3,22	id.	—	—	Stockholm	1,06	id.	1877	id.	(79)
2,92	id.	—	—	Ytterby	traces	id.	1877	id.	(80)
—	Orthite Wasite	—	—	Stockholm	0,98	id.	1877	id.	(81)
—	id	—	—	id.	0,94	id.	1877	id.	(82)
3,546	Orthite	—	—	Nord-Carolina	0,33	id.	1890	Genth	(83)
4,98	Polykrasite (Euxenit)	1844	Scheerer	Smoland	3,51	Nb, Ta, Ti, U, Fe, H^2O.	1878	Blomstrand	(84)
—	Polymignite (Samarskite, Æschynite)	1824	Berzelius	Fredriksvärn, Norv.	3,92	Si, Ti, Sn, Zr, Nb, Ta, Ce, La, Di, Y, Er, Al, Fe, Mn, Ca, Mg, Pb, K, Na, H_2O.	1890	id.	(85)
4,32	Pyrochlore	1820 1832	Tank Humboldt	Miask	5	Ce, Y, Ti, Ca, U, Fe, Ca, Mn, Na, F, H_2O.	1833	Wöhler	(86)
3,802	id.	—	—	Brevig	+ Ce 5,159	id.	1839	id.	(87)
4,180	id.	—	—	id.	4,62	id.	1861	Chydenius	(88)
4,22	id.	—	—	id.	4,96	id.	1871	Rammelsberg	(89)
4,35	Pyrochlore	—	—	Miask	7,79	Ce, Y, Ti, Ca, U, Fe, Ca, Mn, Na, F, H^2O.	1871	id.	(90)
4,367	id.	—	—	id.	7,34	id.	1871	id.	(91)
4,3528-4,3533	id.	—	—	Alnœ près Sunds-vall (Suède)	0,41	id.	1893	Holmquist	(92)
4,354	id.	—	—	Ural	4,28	id.	1894	De Chrust-choff	(93)
4,515	Rowlandite (Gadolinite)	1891	Hidden	Llano (Texas)	0,59	Si, Ti, Ce, Y, Mn, Mg, Ca, CO^2, H^2O.	1893	Hillebrand	(94)
5,64	Samarskite (Uranotantalite)	1839	G. Rose	Miask	13,29 (*)	Ce, Y, Nb, Ta, Mg, Ca, Fe, U	1850	Hermann	(95)
5,6-5,7	id.	—	—	id.	6,05	id.	1863	Finkener et H. Rose	(96)
5,6-5,7	id.	—	—	id.	5,55	id.	1863	Stephans et H. Rose	(97)
—	id.	—	—	id.	4,47	id.	1869	Hermann	(98)
6,18	id.	—	—	Devils Heat Mount, Douglas C° Pikes Peak Colorads	3,64	id.	1888	Hillebrand	(99)
6,12	id.	—	—	id.	3,60	id.	1888	id.	(100)
5,45	id.	—	—	id.	3,19	id.	1888	id.	(101)
5,899	id.	—	—	Oural	1,73	id.	1894	De Chrutschoff	(102)
3,38	Stenstrupite	—	Stenstrup et Lorenzen	Kangerdluorsuk	7,09	Ce, Y, Nb, Ta, Si, Fe, Al. Ca, Mn, Na, H^2O, Gl.	1881	Lorenzen	(103)

(*) Renferme de l'yttria.

(75-82) *Undersöking af nogra mineral som innehålla sällsynta jordarter. Inaugural Diss., Upsala* (1877); *Zeits. Kryst.*, III, 190 (1877). — (83) *Ann. Journ. Soc.* (3), XL, 114; *Zeits. Kryst.*, XX, 474 (1892). — (84) *Denkschrift d. Kgl. physiograph. Ges. Lund.* 1878, III, 19; *Zeits. Kryst.*, IV, 524 (1880). — (85) Brœgger, *Zeits. Kryst.*, XVI, 387. — (86) *Pogg. Ann.*, XXVII, 80; XLVIII, 88 (1839); *Journ. prakt. Ch.*, XVIII, 286 (1839). — (87) *Pogg. Ann.*, XLVIII, 90. — (88) *Kemisk. undersökning. Diss., Helsingfors; Pogg. Ann.*, CXIX, 43. — (89) *Monatsh. Berl. Akad.*, 584 (1871); *Pogg. Ann.*, CXLIV, 200. — (90-91) *Monatsh. Berl Akad.* 584 (1871); *Pogg. Ann.*, CXLIV, 200. — (92) *Geol. För. Förhandl.*, XV, 588; *Zeits. Kryst.*, XXV, 425 (1896). — (93) *Soc. russe de Mineralogie.* XXXI, 412; *Zeits. Kryst.*, XXVI, 335 (1896). — (94) Hidden, *Am. Journ. Sc*, XLVI, 208; *Zeits. Kryst.*, XXV (1896). — (95) *Journ. prakt. Ch.*, 4, 178. — (96-97) *Pogg. Ann.*, CXVIII, 505. — (98) *Journ. prakt. Chem.*, CVII, 150 (1869); (2), II, 124 (1870). — (99-101) *Proc. Col. Sc. Soc.*, III, 38 (1888); *Zeits. Kryst.*, XIX, 638 (1891). — (102) *Soc. russe. Min.*, XXXI, 412; *Zeits. Kryst.*, XXVI, 335 (1896). — (103) *Meddelelser om Grönland*, II, 13 (1881); *Zeits. Kryst.*, VII, 610 (1883).

Poids spécifique	Nom du minéral	Découvert		Provenance	Composition chimique		Analysé		Index
		en	par		ThO^2 $^0/_0$	Autres constituants	en	par	
3,4009	Stenstrupite	—	—	Julianehaab	3,62	Ce, Y, Nb, Ta, Si, Fe, Al, Ca, Mn, Na, H^2O, Cl.	1898	Blomstrand et Moberg	(104)
3,4009	id.	—	—	id.	3,03	id.	1898	id.	(105)
3,1901	id.	—	—	id.	3,84	id.	1898	id.	(106)
3,1901	id.	—	—	id.	4,13	id.	1898	id.	(107)
3,5122	id.	—	—	Tutop Ajdler Kofia, Julianehaab	2,13	id.	1901	Christensen	(108)
3,6	Tachy aphaltite	—	Weibye	Krageroe	12,32	Zr, Si, Fe, Al, H^2O.	1853	Berlin	(109)
4,63	Thorite	1828	Esmark	Lœvœ près Brevig	57,91	Si, Fe, U, Al. Mn, Pb, Ca. Mg, K, Na, P, H^2O.	1829	id.	(110)
4,686	id.	—	—	Brevig	56,99	Si, Fe, U, Al, Mn, Pb, Ca, Mg, K, Na, P, H^2O.	1852	Bergemann	(111)
4,38	id.	—	—	Arendal	50.06	id.	1876	Nordenskjœld	(112)
4,30-4,322	id.	—	—	Landbœ	53,23	id.	1891	Hidden	(113)
4,51	Thorogummite	—	—	Buffton am Colorado-River, Llano Texas	41,44	Si, Fe, U, Al, Mn, Pb, Ca, Mg, K, Na, P, H_2O.	1889	Hidden u. Mackintosh	(114)
4,178	Tritomite	1850	Weibye	Brevig	9,51	Ce, Y, Sn, Tu, Si, Al, Ca, Ba, Sr, Fe, Mn, Na, K, H_2O.	1877	Engstrœm	(115)
4,045	id.	—	—	Barkevik	5,58	id.	1877	id.	(116)
4,55	Tschewkinite	1830	Lechenault	Miask	20,91	Si, Ti, Ce, Y, Fe, Ca, Mg, H_2O.	1866	Hermann	(117)
4,363	id.	—	—	Coromandel	14,40	id.	1868	id.	(118)
4,33	id.	—	—	Bedford C°, Virginia	0,85	id.	1891	Eakins	(119)
4,38	id.	—	—	id.	0,75	id.	1891	id.	(120)
6,14	Tysonite (Bastnäsit)	1879	Tyson u. Wood	Cheyenne Mountain Pikes Peak Colorado	13,0 (?)	Ce, La, F.	1899	Hillebrand	(121)
7,49	Uraninite (Uranpecherz)	—	—	Garta près Arendal	4,71	Ce,Y, Az, U, F, Fe, Ca, etc	1877	Lindstrœm	(122)
8,73	id.	—	—	Annerœd près Moos	5,64	id.	1883	Blomstrand	(123)
—	id.	—	—	Middletown	10,0	id.	1888	Hillebrand	(124)
—	id.	—	—	Branchville	7,0	id.	1888	id.	(125)
—	id.	—	—	Llano C°, Texas	7,57	id.	1889	Hidden	(126)
8,93	id.	—	—	Hugesnäskilien b. Moos	6,63	id.	1890	Hillebrand	(127)
9,086	id.	—	—	Flat Rock Mine, Mitchel Co., N.-Carl.	2,78	id.	1890	id.	(128)
9,733	id.	—	—	Brancheville Conn.	7,20	id.	1890	id.	(129)

(104-107) *Zeits. Kryst.* XXIX, 390. — (108) Böggild, *Meddelèlser om Grönland*, XXIV, 181; *Zeits. Kryst.*, XXIV, 689, 1901. — (109) *Pogg. Ann.*, LXXXVIII, 160. — (110) *K. Vet. Akad. Handl.* (1829), 1; *Pogg. Ann.* XVI, 392. — (111) *Pogg. Ann.*, LXXXV, 560. — (112) *Geol. För. Förhandl.* (3), VIII, 226; *Zeits. Kryst.* I, 383 (1877). — (113) *Am. Journ. Sc.* (3), XLI, 440. — (114) *Am. Journ. Sc.* (3), XXXVIII, 474; *Zeits. Kryst.*, XIX, 90. — (115-116) *Diss., Upsala* 1877; *Zeits. Kryst.* (3, 200, 1879. — (117) *Bull. Soc. Moscou*, XXXIX, 57 (1866); *Journ. prakt. Ch.*, XCVII, 348. — (118) *Journ. prakt. Ch.*, CV, 334. — (119-120) *Am. Journ. Sc.* (3), XLII, 34; *Zeits. Kryst.*, XXII, 560 (1894). — (121) *Am. Journ. Sc.* (4), VII, 51; *Zeits. Kryst.*, XXXIV, 95 (1901). — (122) *Geol. För. Förhandl.*, IV, 28. — (123) *Geol. För. Forhandl*, VII, 59; *Journ. prakt. Ch.* (2), XXIX, 191 (1884); *Zeits. Kryst.*, X, 497 (1885). — (124-125) *Am. Journ. Sc.* (3), XXXVI, 295. — (126) *Loc. cit.* (3), XXXVIII, 494. — (127-129) *Am. Journ. Sc.* (3), XL, 384; *Bull. U. S. Geol. Survey. Washington*, XLXVIII, 43 (1891); *Zeits. Kryst.*, XX, 479 (1892).

Poids spécifique	Nom du minéral	Découvert en	Découvert par	Provenance	Composition chimique ThO^2 %	Composition chimique Autres constituants	Analysé en	Analysé par	Index
9,56	Uranite (Uranpecherz)	—	—	Brancheville Conn.	6,93	Ce, Y, Az, U, F, Fe, Ca, etc.	1890	Hillebrand	(130)
9,348	id.	—	—	id.	6,52	id.	1890	id.	(131)
8,893	Uraninite (Bröggerite)	—	—	Gustavs-gruben, Anneroed près Moos	6,06	id.	1890	id.	(132)
8,29	Uraninite (Nivenite)	—	—	Llano, Texas	6,69	id.	1890	id.	(133)
9,145	Uraninite	—	—	Elvestad près Moos	8,48	id.	1890	id.	(134)
8,320	id.	—	—	id.	8,43 (*)	id.	1890	id.	(135)
—	id.	—	—	Straeborg prés Arendal	8,98	id.	1890	id.	(136)
—	id.	—	—	id.	4,15	id.	1890	id.	(137)
9,139	id.	—	—	Hales Squary près Gladstonbury b. Middeltown, Conn.	9,57	id.	1890	id.	(138)
9,051	id.	—	—	id.	9,78	id.	1890	id.	(139)
—	id.	—	—	id.	10,31	id.	1890	id.	(140)
9,587	id.	—	—	id.	9,79	id.	1890	id.	(141)
9,622	id.	—	—	id.	11,10	id.	1890	id.	(142)
8,068	id.	—	—	Blak Hawsk, Colorado	7,59	id.	1890	id.	(143)
—	id.	—	—	Marietta St-Carolina	1,65	id.	1891	id.	(144)
9,055	id.	—	—	Villeneuve Ottawa C°, Quebec Canada	6,41	id.	1891	id.	(145)
4,17	Uranophane (Uranotite)	—	—	Gartabruch près Arendal	3,5	Si, U, Ca, Pb.	1883	Nordenskjœld	(146)
4,126	Uranothorite	1880	Collier	Champlainsee N.-York	52,07	Si, Fe, U, Al, Ce, Y, Pb, Ca, K, Na, H_2O.	1880	Collier	(147)
4,63	id.	—	—	Arendal	50,06	id.	1882	Lindstrœm	(148)
4,8	id.	—	—	Hitteroe	48,66	id.	1882	id.	(149)
4,2	id.	—	—	Landbœ	45,0	id.	1891	Hidden	(150)
—	Wasite (Orthit)	1862	Bahr	Rœnsholm près Resareoe scheren Stockholm	1,0	Si, Al, Y, Fe, Ce, Di, Ca, Mg, Na, K.	1862	Bahr	(151)
4,49	Xenotime	1824	Tank	Hvalœ	3,33	P, Si, Sn, Ce, Y, Fe, Ca, H_2O.	1887	Blomstrand	(152)
4,492	id.	—	—	Narestœ près Arendal	2,43	id.	1887	id.	(153)
4,62	id.	—	—	Arœscheeren	0,49	id.	1890	id.	(154)
4,46 u. 4,68	id.	—	—	Brindletown Burke C°, N.-Carl.	Spur	id.	1893	Hidden et Eakins	(155)
—	Ytteroilmenite (Samarskite)	1844	Hermann	Ilmensee, Ural	2,83	Nb, Ta, Ce, Y, Ti, U, Fe, Mn, Ca.	1865	Hermann	(156)
4,575	Yttrialithe Gadolinite)	1889	Hidden u. Mackintosh	Buffton am Colorado-River, Llano Texas	12,83	Si, Ce, Y, Ti, U, Al, Fe, Mn, Pb, Ca, Mg, H_2O, CO_2, P, K, Na.	1889	Hidden	(157)

(*) Renferme du cerium et de l'yttrium.

(130-137) *Am. Journ. Sc.* (3), XL, 384; *Bull. U. S. Geol. Survey. Washington*, XLXVIII, 43 (1901); *Zeits. Kryst.* XX, 479 (1892). — (138-143) *Am. Journ. Soc.* (3), XL, 384; *Bull. U. S. Geol. Surv. Washington*, LXXVIII, 43 (1891). — (144-145) *Am. Journ Sc.* (3), XLII, 390; *Zeits. Kryst.*, XXII, 569 (1894). — (146) *Geol. För. Förhandl.* VII, 121; *Zeits. Kryst.*, X, 505 (1885). — (147) *Journ. am. Chem. Soc*, II, 73, *Zeits. Kryst.*, V, 514 (1881). — (148) *Geol För. Förhandl.*, V. 500; *Zeits. Kryst.*, XVI, 121 (1890). — (149) *Geol. För. Förhandl, loc. cit; Zeits. Kryst.*, VI, 513 (1882). — (150) *Am. Journ. Sc.* (3), XLI, 438; *Zeits. Kryst*, XXII, 421 (1894). — (151) *Ofr. af. K. Vet. Acad. Förhandl.*, 415 (1862); *Pogg. Ann.*, CXXXII, 227. — (152-153) *Geol. För Förhandl.*, IX, 185; *Zeits. Kryst.*, XV, 102 (1889). — (154) BRŒGGER, *Zeits. Kryst.*, XVI, 68. — (155) *Am. Journ. Sc.* (3), XLVI, 254; *Zeits. Kryst.*, XXV, 109 (1896). — (156) *Journ. prakt. Ch.*, XCV, 114. — (157) *Am. Journ. Sc.* (3), XXXVIII, 474.

Poids spécifique	Nom du minéral	Découvert en	Découvert par	Provenance	Composition chimique ThO^2 °/₀	Composition chimique Autres constituants	Analysé en	Analysé par	Index
4,646 bis 4,654	Yttrialite (Gadolinit)	—	—	Buffton Colorado River, Llano Texas	10,85	Si, Ce, Y, Ti, U, Al, Fe, Mn, Pb, Ca, Mg, H^2O, CO^2, P, K, Na.	1902	Hillebrand	(158)
4,741	Zirkelite	—	—	Jacupiranga St Paulo	7,31	Ce, Y, Zr, Ti, U, Fe, Ca, Mg.	1896	Prior	(159)
3,985	Zircon	1802	Klaproth	Schwalbenberg près Königshain (Oberlausitz)	2,06	Si, Fe.	1882	Woitschach	(160)
4,258	Zircon (Cyrtolithe)	—	—	Mount Antero Chaffée C°, Colorado	0, 625	id.	1892	Genth	(161)

(158) *Am. Journ. Sc.* (4), XIII, 145. — (159) *Min. Mag. of the Min. Soc. London*, 11, 52, 180 (1897); *Zeits. Kryst.*, XXI, 187 (1899). — (160) *Verhandlungen der Naturf. Ges. zu Görlitz*, XVII, 141 ; *Zeits. Kryst.*, VII, 87 (1883). — (161) *Am. Journ. Sc.* (3), XLIV, 381.

Les minéraux renfermant les plus grandes quantités de thorium sont, pour la plupart, de provenance norvégienne, comme le tableau l'indique ; ils ont été recherchés fébrilement en ce pays, de telle sorte que maintenant leurs gisements sont épuisés. L'industrie qui emploie d'année en année des quantités croissantes de thorium, a déjà tiré partie d'un autre minéral pour l'extraction du thorium, la monazite, découverte par Kersten [1].

La monazite

Il y a peu d'années, la monazite était encore considérée comme un des minéraux les plus rares de l'écorce terrestre, comme l'origine grecque de son nom le donne à entendre « seul ».

La monazite se compose principalement de phosphate de cérium, dont une partie du métal est remplacé par du lanthane, du didyme et du thorium. Ce furent les travaux entrepris par les chimistes suédois et danois qui attirèrent l'attention sur ce minéral. Les premiers dépôts connus étaient en Suède et en Norvège. Mais des recherches ultérieures, provoquées par l'industrie de l'éclairage par incandescence, montraient que ce minéral était représenté très largement dans la nature.

Pendant ces dernières années, on a trouvé de la monazite comme composant accessoire des granites, diorites éruptifs, ainsi que dans les gneiss, dans des localités éloignées les unes des autres sur la surface terrestre : Etats-Unis, Canada, Amérique du Sud, Angleterre, Suède, Norvège, Finlande, Russie, Allemagne, Autriche, Australie et Nouvelle Zélande.

Elle forme une faible partie de la roche, dans la plupart des cas, visible seulement au microscope.

Les dépôts monazités qui peuvent être exploités par le commerce et l'industrie sont ceux qui se trouvent dans les alluvions et dans les lits des fleuves, ou dans les sables des côtes de la mer. De semblables sables sont désignés sous le nom de sables monazités et leur exploitation est devenue une industrie importante dans la dernière décade.

C'est le Brésil qui tient la tête pour la production.

Au sud de Bahia, au-dessous du 17e degré de latitude, se trouve un sable, qui renferme environ 80 °/₀ de monazite, que l'on creuse directement et que l'on peut expédier. La monazite brésilienne se présente en fragments arrondis, d'un jaune ambré ou en grains, jaune de cuir, gros comme des fèves.

Comme gisement important en monazite en grains [2], riche en thorium, R.-S. Gray [3] indique les districts diamantifères de Rio Chico, Villa Bella, Guyata et Goyaz, où se rencontre ce minéral en quantité inépuisable, en même temps que de la *thorite*, de l'*orangite*, de *fergussonite*, de l'*auerlite*, de la *gummite*, avec une teneur en thorium pouvant atteindre 7 °/₀.

Dans les Etats-Unis, on trouve la monazite principalement dans les sables d'alluvions de la Caroline du Nord et de la Caroline du Sud.

La valeur du sable monazité est établie seulement d'après sa richesse en thorium et cette teneur est extraordinairement variable.

Plus loin, je donne des tables établies d'après les études sur la monazite, parvenues à ma connaissance. La première de ces tables est disposée comme le tableau précédent et la seconde indique les résultats de recherches entreprises sur les sables monazités. Le thorium, dans beaucoup d'anciennes analyses, n'a pas été déterminé et a été compté avec les terres de la cérite, par suite des méthodes insuffisantes employées pour la séparation des terres rares.

(1) *Pogg. Ann.*, XLVII, 385.
(2) B.-C. Nitze. — *Journ. f. Gas und Wasser Versorgung*, XXXIV, 88 (1896).
(3) *Chem Zeit.*, 705 (1895).

TABLEAU II

Poids spécifique	Nom du minéral	Trouvé en	Trouvé par	Provenance	Composition chimique — Oxyde de Ce	Y	Th	Zr	Autres corps	Analysé en	Analysé par	Index
4,2-4,6	Monazite (Edwardsite)	1837	Shepard	Yanteefa-blena Norwich Connecticut	56,53	—	—	7,7	Si, P, Al Fe, Ca	1837	Shepard	(1)
4,922-5,019	Monazite	1829	Breithaupt et Kersten	Slatoust (Oural)	49,4	—	17,95	—	id.	1839	Kersten	(2)
5,0	id.	—	—	id.	64,77	—	—	—	id.	1844	Hermann	(3)
—	id.	—	—	—	67,53	—	—	—	id.	id.	id.	(4)
4,6	Monazite (Kryptolithe)	—	—	Arendal	73,70 70,26	—	—	—	id.	1846	Wöhler	(5)
5,281	Monazite (Monazitoïde)	—	—	Miask	70,65	—	—	—	id.	1847	Hermann	(6)
5,18	Monazite	—	—	id.	73,55	—	—	—	id.	id.	id.	(7)
—	Monazite (Kryptolithe)	—	—	Johannes-berg (Suède)	66,55	—	—	—	id	1850	Watts	(8)
—	Monazite	—	—	Rio Chico près Antioquia Colombie	70,9	—	—	—	id.	1857	Damour	(9)
5,142	id.	—	—	Slatoust (Oural)	35,85	—	32,45	—	id.	1865	Church	(10)
—	Monazite (Ceroxydul-phosphate)	—	—	Cornouailles	52,52	—	—	—	id.	1865	id.	(11)
—	Monazite (Kryptolithe)	—	—	Kararfvet près Fahlum	67,40	—	—	—	id.	1874	Rado-minski	(12)
5,174	Monazite	—	—	Arendal	69,11	—	—	—	id.	1877	Rammels-berg	(13)
5,174	id.	—	—	id.	66,97	—	—	—	id.	id.	id.	(14)
—	Monazite (Turnerite)	—	—	Lucerne ? Dauphiné ?	68,0	—	—	—	id.	id.	Pisani	(15)
—	Monazite	—	—	Mica Mine Amelia Court House Amelia C° Virginie	51,0	1,1	18,6	—	id.	1882	Dunning-ton	(16)
—	id.	—	—	id.	73,82			—	id.	1882	König	(17)
—	Monazit	—	—	Vegetable Greek Graf-schaft Gough Nouv.-Galles du Sud Australie	66,85	—	1,23	—	Si, P, Al, Fe, Ca	1882	Dixon	(18)
—	id.	—	—	id.	+Th. 68,08	—	s.Cer.	—	id.	1882	id.	(19)
—	id.	—	—	Alexander C°. N. Caroline	68,86	—	—	—	id.	1882	Penfield	(20)
5,2 bis 5,25	id.	—	—	Pelton's Quarry Port-land Conn.	61,84	—	8,33	—	id.	1882	id.	(21)
id.	id.	—	—	id.	61,91	—	8,17	—	id.	1882	id.	(22)
5,1	id.	—	—	Mills Gold-grube Brind letown Distr. Burke C°. N. Caroline	62,05	—	6,68	—	id.	1882	id.	(23)

(1) *Am. Journ. Sc.*, XXXII, 62 (1837); Rose, *Pogg. Ann.* XLIX, 233 (1840); *Journ. pr. Ch.*, XII, 185 (1837); *Berzélius Jahresbericht.*, XVIII, 235 (1839). — (2) *Pogg. Ann.* XLVII, 395 (1839); *Berzélius. Jahresb.*, XX, 245 (1841). — (3) *Journ. prakt. Ch.*, XXXIII, 90 (1844); XL, 21 (1847). — (4) *Loc. cit.*, XXXIII, 90, 1844. — (5) *Pogg. Ann.*, LXVII, 424. — (6-7) *Journ. prakt. Ch.*, XL, 31. — (8) *Quaterly of the Journal Chem. Soc.* II, 181. — (9) *Ann. Chim. Phys.*, LI, 445. — (10) *Journ. prakt. Ch.*, XCIII, 112. — (11) *Journ. chem. Soc.* (2), III, 10, 259 (1865). — (12) *Ber. chem. Ges.*, 483 (1874). — (13-14) *Zeits. d. geol. Ges.*, XXIX, 79 (1877); *Zeits. Kryst.*, III, 101 (1879). — (15) *C. R.*, LXXXIV, 462 (1877); *Ber. Ch. Ges.*, 730 (1877); *Zeits. Kryst.*, I, 405 (1877). — (16) *Am. Chem. Journ.*, IV, 138; *Am. Journ. Sc.*, IV, 158; Lewis, *Proc. Acad. Nat. Sc*, *Philadelphia*, 10 (1882); *Zeist. Kryst.*, VII, 424 (1883). — (17) Lewis, *Proc. Acad. Nat. Sc. Philadelphia*, 100 (1882); *Zeits. Kryst.*, VII, 424 (1883). — (18-19) Liversidge, *The Min. of. New. South Wales*, 2e édition, Sidney, 1882; *Zeits. Kryst.* VIII, 87 (1884). — (20) *Am. Journ. Sc.* (3), 24, 250. — (21-23) *Am. Journ. Sc.* (3), 24 (1882); *Zeits. Kryst.*, VIII, 366 (1883).

Poids spécifique	Nom du minéral	Trouvé en	Trouvé par	Provenance	Composition chimique — Oxyde de Ce	Y	Th	Zr	Autres corps	Analysé en	Analysé par	Index
5,1	Monazite	—	—	Mills Gold-grube Brindletown Distr. Burke C°. N. Caroline	62,74	—	6,24	—	Si, P, Al, Fe, Ca	1882	Penfield	(24)
5,1	id.	—	—	id.	61,94	—	6,56	—	id.	1882	id.	(25)
5,3	id.	—	—	Amelia C°. Virginie	56,55	—	14,23	—	id.	1882	id.	(26)
—	id.	—	—	Sables de Caravelhas Brésil	71,2	—	—	—	id.	1885	Corceix	(27)
5,138	id.	—	—	Villeneuve Ottawa Québec Canada	64,45	—	—	—	id.	1887	Hoffmann	(28)
4,89	id.	—	—	Moos	61,93	2,04	4,54	—	id.	1887	Blomstrand	(29)
4,64	id.	—	—	id.	55,74	1,83	9,20	—	id.	1887	id.	(30)
5,19	id. (très pure)	—	—	Dillingsœ près Moos	63,41	1,81	3,81	—	id.	1887	id.	(31)
5,18	id.	—	—	id.	56,44	2,03	9,60	—	id.	1887	id.	(32)
4,77	id. (brun jaune)	—	—	Lœnneby in Rade b. Moos	57,66	1,82	9,34	—	id.	1887	id.	(33)
4,77	id. (grise)	—	—	id.	56,86	2,76	9,03	—	id.	1887	id.	(34)
5,15	id.	—	—	Arendal	55,46	3,82	9,57	—	id.	1887	id.	(35)
5,117	id.	—	—	Narestœ près Arendal	59,79	0,78	7,14	—	id.	1887	id.	(36)
—	id.	—	—	Hvalœ Christiana-fjord	49,69	2,86	9,05	0,66	id.	1887	id.	(37)
5,08	id	—	—	id.	54,83	1,58	11,57	—	id.	1887	id.	(38)
5,203	id.	—	—	Alexander C°. N. Carolina	71,91		—	—	id.	1888	Sperry	(39)
5,203	Monazite	—	—	id.	72,37		—	—	id.	1888	id.	(40)
5,203	id.	—	—	id.	72,25		—	—	id.	1888	Penfield	(41)
5,203	id.	—	—	id.	72,18		—	—	id.	1888	id.	(42)
5,203	id.	—	—	id.	calc. 68,86	—	calc. 1,48	—	id.	1888	Sperry et Penfield	(43)
5,233	id.	—	—	Villeneuve Ottawa C°. Quebec Canada	51,61	4,76	12,60	—	id.	1889	Genth	(44)
5,125	id.	—	—	Holma près Luhr Nord Bohuslän	56,05	2,54	10,39	—	id.	1889	Blomstrand	(45)
—	id.	—	—	Kararfvet	58,68	0,83	8,31	—	id.	1889	id.	(46)
—	id.	—	—	id.		67,40		—	id.	1889	id.	(47)
—	id.	—	—	Nord Carolina	49,60	—	18,01	—	id.	1895	Thorpe	(48)
—	id.	—	—	Blaue Berge	64,7	1,5	8,0	—	id.	1896	Drossbach	(49)
—	id.	—	—	Pisek Bohême	57,69	4,02	5,85	—	id.	1897	Preis	(50)
5,163	id.	—	—	Impilaks Ladogasee	62,31	2,89	5,65	—	id.	1897	Ramsay et Zilliacus	(51)
4,88	id.	—	—	id.	53,31	3,22	9,50	—	id.	1897	id.	(52)
—	id.	—	—	Portland Conn.	61,86	—	8,25	—	id.	1897	Nitze	(53)

(24-26) *Am. Journ. Sc.* (3), 24 (1882); *Zeits. Kryst.*, VIII, 366 (1883) — (27) *C. R.*, *C.*, 3, 56; *Zeits. Kryst'* XII, 643 (1887). — (28) *Am. Journ. Sc.* (3), XXXIV, 73. — (29-38) *Geol. För. Förhandl.*, IX, 160 (1887) *Lunds Universt. Arskrift*, XXV, 4, 1889; *Journ. prakt. Ch.* (2), XLI, 266 (1890); *Zeits. Kryst.*, XV, 99 (1889). — (39) *Am. Journ. Sc.* (3), 36, 317. — (40-43) *Am. Jour. Sc.* (3), XXXVI, 317. — (44) *Am. Journ. Sc.* (3), XXXVIII, 203; *Zeits. Kryst*, XIX, 109 (1891) — (45-47) *Geol. För. Förhandl.*, XI, 171 (1889); *Zeits. Kryst.*, XIX, 109 (1891). — (48) *Chem. News*, LXXII, 32; *Zeits. Kryst.*, XXVIII, 222 (1897). — (49) *Ber. ch. Ges.*, XXIX, 2452. — (50) *Vrba, Sitzungsberichte der Böhmischen Gesellschaft der Wissenschaften*, n° 19 (1897); *Zeits. Kryst.*, XXXI, 526 (1899). — (51-52) *Œfvers. af Finska Vet. Soc. Förhandl*, XXXIX, 1897; *Zeits. Kryst.*, XXXI, 317 (1899). — (53) *J. Dingl. Pol. Journ.*, CCCIV, 144.

Poids spécifique	Nom du minéral	Trouvé		Provenance	Composition chimique					Analysé		Index
		en	par		Oxyde de Ce	Y	Th	Zr	Autres corps	en	par	
—	Monazite	—	—	Burke C°. Nord Caro-lina	62,26	—	6,49	—	Si, P, Al, Fe, Ca	1897	Nitze	(54)
—	id.	—	—	Amelia C°. Virginie	56,55	—	14,23	—	id.	1897	id.	(55)
—	id.	—	—	Alexander C°. N. Caroline	68,86	—	1,48	—	id.	1897	id.	(56)

(54-56) *J. Dingl. Pol. Journ.*, CCCIV, 144.

TABLEAU III

Minéral	Provenance	Composition chimique				Analysé		Index
		oxydes de Ce	Y	Th.	Zr.	en	par	
Sable monazité	Québec	50,2	4,5	1,1	—	1895	Gray	*Chemiker Zeitung* 1895, 706
id.	Connecticut	61,0	—	1,4	—	id.	id.	id.
id.	Caroline du nord et du Sud	58,0	—	0,32	—	id.	id.	id.
id.	id.	63,3	0,1	0,80	—	id.	id.	id.
id.	id.	39,0	—	0,23	—	id.	id.	id.
id.	Bahia	53,0	1,2	1,2	—	id.	id.	id.
id.	Minas Geraes	51,0	2,2	2,4	—	id.	id.	id.
id.	Rio Chico	53,0	3,2	4,8	—	id.	id.	id.
id.	Villa Bella	62,4	4,4	5,3	—	id.	id.	id.
id.	Gojaz	61,1	5,1	7,6	—	id.	id.	id.
id.	Caroline du Nord	40,86	13,98(*)	1,43	—	1896	Glaser	*Loco cit.*, 614, (1896).
id.	Shelly (Caroline du Nord)	63,8	—	2,32	1,52(**)	id.	id.	id.
id.	Boise City (Idayo)	46,8	1,2	—	—	1897	Hillebrand	Lindgren. *Am. Journ. Sc.* (3), 63. — *Ann. Report U. S. Geol. Surv.*, III, 673.
id.	Caroline du Nord	77,0	0,48	2,42	5,75	1898	Boudouard	*Bull. Soc. Ch.* (3), XIX, 10.
id.	Bellewood (Caroline du Nord)	59,09	2,32	2,32	2,68 (**)	1896	Glaser	*Ch. Zeit.*, 614 (1896).

Thorite et orangite

Historique, découverte, provenance et études de la matière minérale

La thorite fut découverte en 1828, par le pasteur Thr. Esmark (1), fils de Jens Esmark, le célèbre professeur de Minéralogie et de Géologie à l'Université de Christiania. Le minéral avait été trouvé dans une syénite de l'île de Lœvœ, dans le Langesundfjord.

En 1829, Berzélius, qui tenait le minéral d'Esmark, publia une analyse et trouva dans la matière un nouvel élément : le « Thorium ».

Berzélius décrit ainsi le minéral : « Il est noir, sans apparence d'état cristallin, et ressemble extérieurement à la gadolinite d'Ytterby ; il est parfois revêtu d'une mince couche rosée. Fragile, il se brise facilement et présente, quand on sépare les morceaux, une cassure à éclat gras, tandis que les esquilles provenant d'une cassure fraîche ont un éclat vitreux. Il est lourd ; son poids spécifique at-

(*) Renferme de la zircone.
(**) Renferme de l'yttria.
(1) *Pogg. Ann.*, XV, 633. — (2) *Köng-Vetensk. Acad. Handl.*, 1829, I. — *Pogg. Ann.*, XVI.

teint 4,63. Il n'est pas d'une dureté élevée ; le couteau l'entame facilement et laisse voir une rayure gris rosé. La poudre du minéral a une couleur pâle, tirant sur le brun rouge ; cette coloration est d'autant plus claire que l'on a amené la poudre à un plus grand état de division. »

Berzélius dit plus tard que le minéral contenait une nouvelle terre, qu'il appelait cette terre *Thorine*, et par suite le minéral *Thorite*, et que cette thorine était très semblable à la thorine faussement trouvée par lui précédemment (1).

Berzélius a donné comme résultats de son analyse les chiffres de la colonne I du tableau que nous reproduisons plus loin.

Après les communications de Berzélius, le minéral ne trouva que peu d'attention auprès des chercheurs des années suivantes. Dans les publications on trouve une mention seulement en 1836, par Thr. Esmark (2), puis en 1843 par Scheerer (3), qui trouva la thorite dans un autre endroit que Lœvœ, où elle était alors seulement connue, dans l'île de Smedelholm. Scheerer (4), en 1845, décrit, dans un travail sur les minéraux norvégiens, le plus gros échantillon trouvé jusque-là. Il pesait 54,5 gr. ; il est conservé dans la collection de minéralogie, à Christiania.

Pour Scheerer, la thorite accompagne constamment un mésotype sodique (*Bergemannite*) que l'on rencontre en aiguilles brunes, longues et ténues, et dans lequel Esmark trouva la thorite engagée. Aussi Scheerer a-t-il lui-même constaté la présence de petits grains de thorite dans ce mésotype sodique.

Des recherches ultérieures furent publiées par Dufrénoy (5), en 1847, et par P. C. Weibye (6), en 1848 ; elles concernaient les propriétés cristallographiques.

Dans l'automne de 1850, le Dr Krantz (7), marchand de minéraux, bien connu à Bonn, découvrit, parmi de nouveaux minéraux norvégiens, un minéral qu'il désigna comme une variété de Wöhlerite. Ce minéral avait beaucoup de ressemblance avec l'*Enkolithe* ou *Eukolithe?* découverte auparavant par Krantz (8) ; ce dernier considéra l'échantillon comme une nouveauté et le présenta au monde savant sous le nom d'*Orangite*, d'après sa couleur.

Le minéral était originaire des environs de Brevig, dans le Langesundfjord. Il le trouva engagé dans du feldspath, accompagné de Mosandrite, de Mica noir, de Hornblende (Agirin), de Thorite, de Zircon et d'Erdmannite.

Déjà dans sa première publication il fait attention à la parenté étroite du minéral avec la thorite. Il décrit deux échantillons qui sont complètement recouverts d'un bourrelet de thorite et il se demande si peut-être il ne peut pas conclure de cela la transformation de la thorite en orangite manière de voir qui, comme nous le verrons plus loin, est à considérer comme exacte.

Ce minéral, trouvé par Krantz, fut analysé par le professeur Bergemann (9). Celui-ci y trouva une terre inconnue pour lui, qu'il nomma oxyde de « Donarium », mais qu'il reconnut plus tard être identique avec la thorine. Le minéral avait, d'après Bergemann, un poids spécifique de 5,397, et les résultats de l'analyse sont reproduits dans le tableau de la colonne II.

En 1852, Damour (10) trouve également que le « Donarium » et le « Thorium » sont identiques et il en tire la conclusion que l'orangite est le même minéral que la thorite. A son point de vue, l'orangite se distingue seulement par sa couleur moins foncée et sa coloration jaune orangé ; il fait remarquer que les deux minéraux contiennent de petites quantités d'oxydes de plomb, fer, manganèse, uranium, etc. Les nombres de l'analyse de Damour (11) sont consignés dans la colonne III du tableau.

De même que Damour, N. J. Berlin (12) explique que le Donarium de l'orangite est du thorium. Il trouve dans son analyse les nombres de la colonne IV.

Bergemann (13) reconnut bientôt lui même l'identité de l'oxyde de Donarium avec la Thorine, mais il pensait que l'*Orangite* et la *Thorite* étaient deux minéraux distincts, dans lesquels il y avait outre une différence de couleurs, une différence dans les poids spécifiques comme il le faisait remarquer. Bergemann entreprit encore une analyse de thorite ; elle est consignée dans la colonne V. Il n'a pas dosé les autres matières. mais il s'est assuré de la présence de quantités non négligeables de fer, manganèse, calcium, ainsi que de traces de plomb, uranium et étain.

En 1854, Dauber (14) s'occupe des propriétés minéralogiques de la thorite, et aussi de celles de l'orangite, il considère l'orangite comme une pseudomorphose. Plus tard viennent les travaux de D. Forbes (15), en 1856, et de E. Zschau (16), en 1858.

L'opinion que l'*orangite* n'est qu'une variété de *thorite* plus pure et plus récente est exposée, en 1859, par Scheerer (17). Il montra que non seulement les deux minéraux étaient très voisins au point de vue chimique, mais qu'ils se tenaient étroitement liés si on les considérait minéralogiquement. Il remarquait que la thorite formait les portions extérieures de l'orangite engagées dans le zirkon-syénite de Norvège et que là, tantôt le premier, tantôt le second de ces deux minéraux avait la suprématie. D'après Scheerer, il n'y a pas de limite tranchée entre ces deux minéraux, mais, au contraire, ils sont souvent intimement mélangés l'un à l'autre, de telle sorte que la thorite traverse de gros morceaux d'orangite à la façon des veines. De là, il croit pouvoir proposer tout droit de considérer la thorite comme un produit de transformation de l'orangite.

---

(1) Voir mémoire précédent. — (2) *Mag. f. Naturw. Christiania* (1836), [2], II, 277.
(3) *N. Jahrb. f. Min.*, 642 (1843). — (4) *Pogg. Ann.*, LXV, 298. — (5) *Traité de Minéralogie*, III, 579.
(6) Karsten et v. Dechen's Arch., XXII, 238. — (7) *Pogg. Ann.*, LXXXII, 586. *Ann. d. Ch.*, LXXX, 267.
(8) *Pogg. Ann.*, LXXII, 561.
(9) *Pogg. Ann.*, LXXXII, 561.— (10) *Ann. des Mines*, IV [5], 587 ; *C.R.*, XXXIV, 685 ; *Pogg. Ann.*, LXXXV, 555.
(11) *C. R.*, XXXIV, 685. — (12) *Pogg. Ann.*, LXXXV, 556 ; LXXXVII, 608. — (13) *Pogg. Ann. loc. cit.*
(14) *Id.*, XCII, 250. — (15) *New. phil. journ.*, Edinburgh (1856), 60. — (16) *Ann. Journ. Sc.* (2), XXVI, 359.
(17) *Berg. u. Hüttenm. Zeits.*, XIX, 124. — *N. Jahrb. f. Min.* (1860), 569.

Aussi J.-J. Chydenius [1] déclarait-il, en 1861, après une étude suffisante, qu'il tenait les deux minéraux pour identiques, mais avec une teneur en eau et un poids spécifique différents. Il trouva pour le poids spécifique de l'orangite les sept valeurs :

4,888 4,939 4,980 5,015 5,031 5,137 5,204

et pour celui de la thorite :

4,344 4,397

Ses résultats sont inscrits dans la colonne VI du tableau.

A. Breithaupt [2] décrit, en 1866, une masse formée de thorite et d'orangite en quelque sorte pénétrées l'une dans l'autre et se présentant de manière à faire regarder l'orangite comme le type primitif. Il indique aussi que dans cet échantillon les deux masses se présentent avec leurs propriétés propres, avec un léger éclat et des directions de clivage qui se manifestent de l'une dans l'autre par des facettes absolument parallèles.

A. E. Nordenskjœld [3] confirme aussi, en 1876, l'opinion que l'orangite doit être le minéral originel. Il découvrit la thorite qui jusque-là avait été seulement rencontrée aux environs de Brevig, en cristaux tétragonaux, de plusieurs pouces de long et semblables au zircon, dans des filons feldspathiques des environs d'Arendal. La colonne VII contient les chiffres de son analyse.

En 1877, Collier [4] découvrit un minéral tout à fait semblable à la thorite, auquel il donna le nom d'*Uranothorite* par suite de sa forte teneur en uranium, teneur qui pourtant n'est pas aussi élevée que dans la thorite d'Arendals, mais qui est supérieure à la richesse en uranium de la thorite de Brevig. Le nouveau minéral provenait des minerais de fer de la région du Champlain dans l'état de New-York ; il était rouge brun foncé, laissait voir des rayures d'un jaune brun, avait une cassure demi-concoïdale et un éclat résineux ou vitreux. Sa dureté était de 5, son poids spécifique de 4,126. Il est, comme l'ont montré des recherches ultérieures, identique sans aucun doute avec la thorite. On trouvera les analyses de Collier dans la colonne VIII.

Caractérisées par une teneur en uranium élevée et plus grande, les variétés de thorite d'Arendal analysées par Lindstrœm [5] (voir colonne IX) méritent mieux le nom d'*Uranothorite*.

En 1882, Nilson [6] publia aussi un travail sur la thorite. Son opinion est que la teneur élevée en uranium constatée dans la thorite d'Arendal par Nordenskjœld [7], dans celle d'Hitterœ, par Lindstrœm [8], et dans celle de Champlain [9], par Collier, ne constitue pas une espèce minéralogique différente de celle de la thorite de Brevig, examinée par Berzélius, et que toutes les communications se rapportent à des études faites sur un seul et unique minéral, la thorite.

Les différences de teneur en uranium, fer, plomb, acide phosphorique et oxydes du cérium tiennent surtout à des mélanges de la thorite avec des matériaux accessoires, tels que l'apatite, l'hydrate ferrique et aussi avec un minéral plombeux. Nilson dit ensuite que l'oxydule d'uranium et la thorine peuvent se trouver dans le minéral dans des rapports différents D'après les recherches de Zimmermann [10] sur l'uranium métallique, l'oxyde de formule UO^2 correspond à la thorine. Peligot [11] trouva le poids spécifique de l'oxydule d'uranium égal à 0,15, et celui de la thorine, d'après Nilson [12], fut trouvé égal à 10,22, les volumes moléculaires des deux oxydes sont donc représentés par un seul et même nombre voisin de 26, les deux oxydes peuvent, de ce fait, se substituer l'un à l'autre aisément.

En conséquence de cette manière de voir, Nordenskjœld, en 1877 [13], tira de considérations minéralogiques que les thorites d'Arendal, d'Hitterœ et de Champlain n'étaient, au point de vue chimique, que des variétés riches en uranium de la thorite connue depuis la découverte de Berzélius comme provenant de Brevig. Ce point de vue fut justifié par Blomstrand [14] qui, en 1884, en étudiant les minéraux uranifères de Moos, émit l'opinion que dans les variétés de la pechblende, dans la *Bröggerite* et la *Clévéite*, ThO^2 vient prendre la place de UO^2.

En 1883, W. C. Brögger [15] décrit un nouveau gisement d'uranothorite qui avait été découvert à Moos, en Norvège. La même année aussi, G. Woitschach [16] trouve, près de Königshain, dans l'Oberlausitz, de l'orangite dans les zircons du Schwalbenberg et dans le feldspath de Döbschütz.

A. E. Nordenskjœld [17] signale deux nouveaux dépôts de thorite, en Norvège. Dans les schistes micacés de Linland, la thorite se présente en gros cristaux, d'apparence noirâtre ou rouge brunâtre comme celle d'Arendal ou d'Hitterœ, ou sous l'aspect d'orangite bien jaune et transparente. Le minéral forme des prismes quadratiques courts, à une surface mate, présentant la combinaison ∞P (110) P (111) ; extérieurement, il est gercé et fissuré, et, par suite de modifications, le plus souvent isotrope. L'*alvite* et le *fer magnétique* accompagnent souvent la thorite. » Plus tard, Nordenskjœld le découvrit à la pointe du cap du port de Svinœr, près de Lindesnas, en grandes masses et en cristaux volumineux, semblables aux précédents, mais plus foncés. Il trouva là de l'orangite.

---

(1) *Kemisk undersökning af Thorjord och Thorsalter, Inaug. Diss. Helsingfors*, 1861. — *Pogg. Ann.*, CXIX, 43. — (2) *Min. Studien*, extrait de la *Berg. und Hüttenm. Zeits.*, 82. — (3) *Geol. För. Förhandl.*, III, 226 (1876). — *Zeits. Kryst*, I, 383 (1887). — (4) *Trans. of. the Roy. Soc.*, Edinburgh, XXVIII, 197 (1877). — (5) *Geol För. Förhandl.*, Stockholm., V. 270 ; *Zeits. Kryst*, VI, 513. — (6) *Ofv. af. k. Svenska Vet. Acad. Förhandl.*, nº 7 (1882) ; *Ber. chem. Ges.*, XV, 2ᵉ partie, 2519. — *Zeits. Kryst.*, IX, 224.

(7) *Geol. För. Förhandl.*, Stockholm, III, nº 7. — (8) *Zeits. Kryst.*, VI, 513. — (9) *Id.*, V, 515.

(10) *Ber. chem. Ges.*, XV, 847 (1882). — (11) GMELIN KRAUT. — *Handb. d. Chem.*, II, 2ᶜ p., 375.

(12) *Ber. chem. Ges.*, XV, 2ᵉ p., 2536 (1882). — (13) *Geol. För. Förhandl.*, Stockholm, III, nº 7 ; *Zeits. Kryst.*, I, 383. — *Geolog. Föreningens. Förhandlingar*, VII, 59 (1884) ; *Journ. prakt. Chem.* — (14) *Geol. För. Forhandl*, CXXXVII, 191.

(15) *N. Jahrb. Min.*, I, 80 (1883). — (16) *Abhandl. der Naturf. Ges. zu Görlitz*, XVII, 147 ; *Zeit. Kryst.*, VII, 87. — (17) *Geol. För. Förhandl.*, Stockholm, IX, 26 et 434 (1887) ; *N. Jahrb. Min.*, I, 396, 1889.

Dans un ouvrage considérable : *Les minéraux des filons de pegmatites syénifères du sud de la Norvège augite et nepheline syénifères :* publié en 1890, W. C. Brögger (1) consacre un chapitre important à la thorite et à l'orangite. Il tire, des travaux déjà cités de Breithaupt et de Nordenskjœld aussi bien que des siens propres, la conclusion indubitable que la thorite est isomorphe avec l'orangite et que les deux minéraux ne sont pas des substances originelles, mais bien des dérivés d'un minéral primitif biréfringent, de composition $ThOSiO^4$, dont la destruction, sous l'action de l'eau, a amené d'abord la formation de l'orangite, puis, plus tard, de la thorite.

Brögger, dans un travail analogue, cite un minéral semblable à la thorite, qu'il désigne sous le nom de *Calciothorite*. Il l'avait déjà découvert depuis longtemps, dans l'île de Loven, dans le Langesundfjord, en petits grains clairsemés, transparents, et d'une couleur vineuse. Il obtint de plus gros fragments, en 1884, provenant des îles Loven et Arœ. Brögger dit que le minéral a une cassure concoïdale, sans trace de clivage régulier. Il est complètement amorphe, isotrope en faible épaisseur et complètement incolore, et, comme le faisaient prévoir ses caractères extérieurs, sans trace de facettes cristallines. La dureté est de 4,5, et le poids spécifique de 4,114. P. T. Clève a analysé le minéral, on trouvera ses résultats dans la colonne XI.

Hidden et Mackintosh (2) donnent, en 1891, une nouvelle analyse de thorite, provenant de Landbö, en Norvège, ainsi que d'une variété connue de *Thorogummite*, originaire de Bluffton, sur le Colorado River (Llano Texas), et qui renferme 41,4 % de thorium, et 7 % d'oxydes de la cérite. La colonne XII renferme les nombres qu'ils ont trouvés.

Depuis cette époque, la thorite qui, pour les besoins techniques, a été remplacée depuis longtemps par la monazite, a fait encore l'objet d'une communication de Schmelk (3), en 1895.

Propriétés minéralogiques du minéral

Au point de vue cristallographique la substance mère de la thorite et de l'orangite est isomorphe avec le rutile, la cassitérite et le zircon. Les cristaux sont sous forme de prismes tétragonaux et de pyramides et sont le plus souvent en aiguilles.

Les premiers cristaux de thorite furent signalés par Dufrénoy (4) (1847) et décrits comme cubiques ; ils figurèrent au nombre de deux échantillons mélangés de feldspath, éléolithe, etc., dans la collection de l'École des mines.

Bergemann (5), en 1852, signale des pyramides tétragonales complètement formées. En 1854, Dauber (6) décrit un cristal d'orangite de Brevig d'environ 10 millimètres de diamètre, qu'il considère comme une pseudomorphose. Brögger (7) tient cette conclusion pour inexacte et croit qu'il a eu entre les mains un cristal incomplet. Forbes (8) (1856), puis Descloizeaux (9) (1862) examinèrent des cristaux de thorite et d'orangite. Suivant l'opinion de Brögger (10), il se peut que ces deux expérimentateurs n'aient pas eu entre les mains de véritables cristaux.

Les premiers cristaux véritables du minéral ont été décrits, d'après Brögger, par E. Zschau (11) (1858) et mesurés par lui. Il s'agissait de deux cristaux d'orangite en formes quadratiques, analogues au zircon : ∞ PP. pour l'un, P ∞ P pour l'autre. Les observations de Zschau furent confirmées, en 1866, par Breithaupt (12) qui décrivit un cristal appartenant à la collection de l'Académie des Mines de Freiberg avec les mêmes formes que le zircon. De même, Nordenskjœld (13) (1876) fait une communication sur les cristaux d'orangite qui met en évidence les mêmes formes. Les cristaux découverts en 1876 par Nordenskjœld (14) dans les filons de pegmatite d'Arendal étaient de la thorite ; analogues aux cristaux du zircon ils étaient également orthorombiques : ∞ P (dominant) P (limite).

De toutes les observations de ces expérimentateurs W. C. Brögger (15), croit pouvoir déduire que aussi bien la thorite que l'orangite peuvent cristalliser toutes deux dans le système quadratique et avec des formes analogues à celles du zircon. Comme Brögger l'a publié, il y a dans la collection de l'université de Stockholm un certain nombre de cristaux d'orangite et de thorite qui se présentent avec les formes habituelles du zircon. D'après lui, les cristaux d'orangite montrent toujours les formes ∞ PP et P ∞ P combinées ; le prisme est notamment prédominant. Les cristaux de thorite noire présentent presque toujours les bases P de la pyramide seule. Le plus grand cristal de thorite noire des filons du Langesundfjord provient des rochers d'Arœ, il pèse, d'après Brögger, 50 grammes et mesure de 3 à 4 centimètres de diamètre. Scheerer (16) a décrit, en 1845, un cristal de thorite, provenant de la collection de Christiana et pesant 54,5 gr.; malheureusement il n'a pu en indiquer la provenance certaine.

Jusqu'à ce jour, on n'a pas effectué de mesures d'angles exactes sur les cristaux de thorite et d'orangite. A propos de l'isomorphisme avec le zircon Brögger fait remarquer que déjà, en 1858, Zschau (17) avait signalé que son meilleur cristal était couvert en partie par du zircon dont les facettes semblaient parallèles à celles de l'orangite. Enfin, en 1866, A. Breithaupt (18) décrit les mêmes caractères et indique que les surfaces des deux minéraux complètement parallèles se confondent l'une avec l'autre. Brögger observa la même chose sur un cristal d'orangite recouvert de zircon sur trois faces planes.

---

(1) *Zeit. Kryst.*, XVI, 116. — (2) *Am. Journ. Sc*, XLI, 438. 1891. — (3) *Zeits. ang. Chem.*, 542 (1895).
(4) *Traité de Min.*, 579. — (5) *Pogg. Ann.*, LXXXV, 559 — (6) *Id.*, XCII, 250.
(7) *Zeits. Kryst.*, XVI, 117. — (8) *Edinburgh. New. phil. Journ.*, 60 (1866). — (9) *Man. de Min.*, 133.
(10) *Zeits. Kryst.*, XVI, 118. — (11) *Ann. Journ. Sc.*, [2], XXVI, 359.
(12) *Min. Studien extrait de la Berg. und Hüttenm. Zeit.*, 82. — (13) *Ofv. Vet. Acad. Förhandl.*, 554, 1876.
(14) *Geol. För. Förhandl. Stockholm*, III (1876) ; *Zeits. Kryst.*, 1, 383 (1884). — (15) *Zeits. Kryst.*, XVI, 119.
(16) *Pogg. Ann.*, LXV, 298. — (17) *Am. Journ. Sc.*, [2], XXVI, 359.
(18) *Min. Stud.* voir *Berg und Hüttenm. Zeit.*, III, 2.

Clivage. — Les directions du clivage que présentent la thorite et l'orangite, sont toujours secondaires d'après Brögger. Comme on l'a reconnu depuis longtemps, l'examen microscopique montre que la thorite doit posséder à l'origine un bon clivage suivant ∞ P, clivage correspondant à ceux du rutile, du zircon et du xénotime. La cassure est, d'après le même auteur, toujours concoïdale. La dureté du minéral est d'environ 4,5.

Le poids spécifique trouvé pour la thorite et pour l'orangite varie avec les différents auteurs :

	Berzelius (1)	Bergemann (2)	Chydenius (3)	Nordenskjœld (4)	Collier (5)	Lindstrœm (6)	Clève (7)	Krantz (8)	Damour (9)
Thorite .	4,36	4,686	4,344-4,397	4,38	4,126	4,62-4,8	4,114	—	—
Orangite.	—	5,397	4,888-4,939 4,980-5,015 5,031-5,037 5,205	—	—	—	—	5,34	5,19

Les couleurs que présente l'orangite sont, toujours d'après Brögger, très variables. Aux variétés les plus pures correspond une jolie coloration orangée, qui passe par les différentes nuances jaunes et brunes jusqu'au brun foncé. La thorite est ordinairement noire de poix et rougeâtre jusqu'au noir brun, rarement noire avec une pointe vers le vert. Les plus belles variétés d'orangite sont transparentes, ou seulement translucides avec un éclat vitreux prononcé ; la thorite est translucide sur les bords mais opaque dans les parties épaisses avec un éclat parfois gras, parfois vitreux.

Tous les expérimentateurs ont remarqué que l'orangite aussi bien que la thorite sont, par leur forme extérieure, biréfringentes mais qu'elles se comportent optiquement comme des corps isotropes.

Brögger (10) a étudié au point de vue optique ces deux minéraux sur un grand nombre de plaques minces. Presque toutes les lames minces se sont présentées comme isotropes et l'observateur a été amené à conclure que même les orangites les plus fraîches, colorées en orange, depuis les transparentes jusqu'aux translucides étaient tranformées pour la plus grande partie en une matière amorphe. Seulement dans une thorite brun clair et opaque, qui renfermait des traces d'orangite de couleur orange, Brögger trouva au milieu de substances amorphes un réseau épais d'une matière incolore et biréfringente. Dans le milieu des quelques veines de ce réseau il observa un mince filet d'oxyde de fer hydraté des deux côtés de la substance incolore et biréfringente.

Cette dernière était fortement biréfringente et se manifestait d'une veine à l'autre dans toute la préparation avec la même orientation. Entre les nicols croisés en lumière convergente la substance était uniaxe et positive. Des propriétés analogues montrées par le zircon, Brögger croit pouvoir déduire que cette partie de la thorite constituait le minéral primitif conservé en petite quantité. Brögger en décide que dans un cas il a eu peut-être entre les mains un reste de thorite primitive tandis que dans les autres circonstances il n'a observé que des produits de transformation.

Composition chimique

Pour mieux comparer les analyses faites jusqu'ici on réunit tous les résultats avec les renseignements nécessaires dans le tableau (page 561) :

Comme on le voit ces analyses sont presque toutes anciennes et laissent voir des différences dans la composition des différentes matières étudiées qui ne sont pas sans importance.

Des auteurs, comme Nordenskjœld (11), Rammelsberg (12), et d'autres, ont considéré, et à bon droit, la teneur en eau comme secondaire ; autrement dit, la thorite est transformée en substance isotrope par hydratation. A l'appui de cette manière de voir Brögger (13) trouve des points d'appui dans les recherches optiques effectuées par lui précédemment. Il admet comme composition primitive de la thorite pure, une composition primitive, analogue à celle du *zircon*, du *rutile*, de la *cassitérite*, telle que ThO^2SiO^2 ou $ThSiO^4$ contenant 81,50 de ThO^2 et 18,50 de SiO^2, en prenant comme valeur de Th le poids atomique du thorium déterminé par L. F. Nitson (14).

L'uranium est contenu, d'après Nilson, à l'état d'oxyde UO^2 remplaçant ThO^2. Cette substitution fut justifiée par Blomstrand (15) en étudiant des uranates naturels dans lesquels il signala aussi que ThO^2 pouvait remplacer UO^2. Il s'en suit que dans l'analyse la teneur en uranium se trouve représentée par un chiffre un peu fort par suite de la présence du thorium en faible quantité pourtant. Peut-être aussi une petite quantité de plomb, mélangé isomorphiquement, était-il entraîné en place du thorium.

---

(1) *K. Vet. Ak. Handl.* 1829, 1 ; *Pogg. Ann.*, XVI, 392.
(2) *Pogg. Ann.*, LXXXV, 560. — (3) *Id.*, CXIX, 47. — (4) *Geol. För. Förhandl.*, III, n° 7, 226 ; *Zeits. Kryst.*, I, 383. — (5) *Journ. Am Chem. Soc*, II, 73 ; *Zeits. Kryst.*, V, 514. — (6) *Zeits. Kryst.*, VI, 613.
(7) *Id.*, XVI, 127. — (8) *Pogg. Ann.*, LXXXV, 588. — (9) *Id.*, 561. — (10) *Zeits. Kryst.*, XVI, 122.
(11) *Geol. För. Förhandl.*, III, n° 7, 226. — (12) *Handbuch der Mineralchemie*, I.
(13) *Zeits. Kryst.*, XVI, 12.— (14) *Œfv. af. k. Sv. Acad. Forhandl.* (1882) ; *Ber. ch. Ges.*, XV, 2 p., 2580 (1882).
(15) *Journ. prakt. Chem*, CXXXVII, 200 (1884).

TABLEAU IV

Auteurs et dates	Berzélius [1] 1829	Bergemann [2] 1851	Damour [3] 1852	N. J. Berlin [4] 1852	Bergemann [5] 1852	Chydenius [6] 1861	Nordenskjœld [7] 1876	Collier [8] 1880	Lindstrœm [9] 1882		Clève [10] 1887	Hidden et Mackintosh [11] 1891
Nom du minéral	Thorite	Orangite	Orangite	Orangite	Thorite	Orangite	Thorite	Uranothorite	Uranothorite		Calciothorite	Thorite
Provenance	Lœvœ près Brevig	Brevig	Brevig	Biornœ près Brevig	Brevig	Brevig	Arendal	Lac Champlain	Arendal	Hitterœ	Laven et Arœ	Landbœ (Norvège)
Poids spécifique	4,63	5,397	5,19	—	4.686	4,888-5,205	4,38	4,126	4,63	4,8	4,114	4,303-4,322
Couleur	Noire	Jaune rouge au rouge	Jaune orange	—	Noire	—	Brun résine presque opaque	Rouge brun foncé	—	—	Rouge vin	—
Propriétés cristallographiques	Eclat gras et vitreux rayure gris rouge	Cassure feuilletée	—	—	—	—	Tétragonal P. et P. Eclat gras	Rayures jaune brun, cassure légère concoïdale, éclat résineux et vitreux	—	—	Amorphe	—
SiO^2	18.98	17,695	17,52	17,78	19,215	17,76	17,04	19,38	17,04	17,47	21,09	13,50
ThO^2	57.91	71,247	71,65	13,29	56,997	73,80	50,06	52,07	50,06	48,66	59,35	52,53
Fe^2O^3	3,40	0,310	0,31	0,96	—	—	7,60	4,01	7,60	6.59	—	—
UO^2	1,61	—	1,13		—	—	9,78	9,96	9,78	9,00	—	9,90
Al^2O^3	0,06	—	0,17	—	—	—	—	0,33	—	0,12	1,02	—
CeO^2 et Y^2O^3	—	—	—	—	—	—	1,39	—	1,39	3,12	0,64	—
Mn^3O^2	2,39	0,214	0,28	—	—	—	traces	—	traces	0,43	0,73	—
PbO	0,80	—	0,88	—	—	1,18	1,67	0,40	1,67	1,26	—	1,32
CaO	2,58	4,042	1,59	0,92	—	1,08	1,99	2,34	1,99	—	6,93	—
MgO	0,36	—	—	—	—	—	0,28	0.04	0,28	0,05	0,04	—
K^2O	0,14	0,303	0,47	—	—	—	—	—	0,30	0,11	—	—
Na^2O	0,10	0,303		—	—	—	—	0,11			0,67	—
P^2O^5	—	—	—	—	—	—	0,86	—	0,86	0,93	—	—
H^2O	9,50	6,900	6,14	7,12	9,174	6,45	9,46	11,31	10,88	1,31	9,39	11,97

(1) *K. Vet. Akad. Handl.* 1829, 1. — (2) *Pogg. Ann.*, LXXXII, 561. — (3) *C. R.*, XXXIV, 685. — (4) *Pogg. Ann.*, LXXXV, 557. — (5) *Id.*, p. 560. — (6) Helsingfors (1861); *Ann. Pogg.*, CXIX, 43. — (7) *Geol. För. Förhandl.*, III, nº 7, 226; *Zeits. Kryst.*, I, 383 (1877). — (8) *Journ. Am. Chem. Soc.*, II, 72; *Zeits. Kryst.*, V, 514. — (9) *Geol. För. Förhandl. Stockholm.*, V, 270; *Zeits. Kryst.*, XVI, 121 et VI, 513. — (10) *Zeits. Kryst.*, XVI, 127; *Geol. För. Förhandl. Stockholm.*, IX, 529 (W. C. Brögger). — (11) *Am. Jour. of. Sc.*, XLI, 438 (1891).

D'après Nilson (1) il n'y a pas moins de six éléments métalliques contributifs dans la thorite : les oxydes qu'ils peuvent former sont du type RO^2 et ces éléments sont : le thorium, l'uranium, le cerium, le manganèse, l'étain et le plomb. Dans l'orangite relativement pure Brögger (2) a trouvé de 1 à 3 % d'autres constituants, principalement des oxydes de calcium, aluminium, sodium, potassium, fer et manganèse, composés qu'il considère comme des impuretés.

La quantité d'impuretés est plus grande dans les thorites de Brevig et particulièrement dans les uranothorites d'Arendal que Nilson trouve mélangées à des constituants accessoires tels que l'apatite, l'hydrate ferrique et aussi un minéral plombeux. Brögger a fait remarquer avant tout que la thorite de Pjelland près d'Arendal est souillée d'une manière considérable par de l'oxyde de fer. Avec un barreau aimanté, il isola du minéral pulvérisé, une poussière non transparente, qu'il considéra comme du fer magnétique mélangé mécaniquement. Brögger croit devoir admettre que tous les constituants autres que le thorium et la silice, sont des impuretés. Ainsi les terres cériques et yttriques, de même que l'acide phosphorique, sont apportés par des monazites (xénotimes) qui se trouvent avec la thorite.

La composition chimique de ces minéraux si importants et si intéressants est, comme le montrent les données analytiques, extraordinairement variable, mais les analyses effectuées autrefois et même jusqu'à une époque qui n'est pas très éloignée de la nôtre ont été conduites sans les perfectionnements que possèdent les méthodes actuelles, aussi ai-je entrepris quelques nouvelles analyses de ce minéral. J'ai opéré sur deux minéraux que la « Minekompani », à Christiania, m'a livrés l'un comme *thorite* et l'autre comme *orangite*.

La *thorite* pesait 16 grammes et était en cristaux quadratiques montrant une combinaison du prisme avec une pyramide. Sa couleur était brune avec une pointe de brun noir, la cassure concoïdale avec un éclat gras. La dureté était de 4,5. On prépara une plaque mince dans une section parallèle aux bases.

L'*orangite* avait un poids de 30 grammes, elle s'était développée sur un feldspath et possédait un éclat gras très léger. La couleur était plutôt rouge brun dans les parties centrales, mais en allant du centre vers l'extérieur la teinte passait par tous les tons de l'orange au jaune clair. Principalement dans les parties jaunes on distinguait de petits fragments clairs comme de l'eau. Quoique le minéral ne montrât aucun caractère cristallin on tailla une plaque mince en son milieu.

Le prof. Rosenbusch d'Heidelberg, qui a eu l'obligeance d'examiner les deux plaques de thorite et d'orangite, décrit ainsi les résultats de ses observations : « La plaque taillée dans l'orangite laisse voir, au milieu de nombreuses colorations allant du jaune à l'orangé et disposées irrégulièrement, du blanc jaunâtre presque incolore à peu près complètement homogène. La substance est isotrope ; elle est traversée par de nombreuses fêlures de dimensions variables. Sur la plus grande de ces fissures on observe de faibles pellicules d'oxyde de fer.

La plaque mince de thorite taillée parallèlement aux bases ne montre aucune homogénéité. L'oxyde de fer est plus abondant que dans l'orangite et on ne le rencontre pas que dans les fissures et les crevasses. La masse principale de la plaque est incolore, mais elle est presque trouble et ne se compose que d'un mélange irrégulier de substance amorphe et d'une matière transparente et incolore faiblement biréfringente qui se présente en filaments fins formant des arabesques. On peut conclure que l'axe de la plus grande élasticité optique se trouve dans la plus grande longueur de la plaque.

Pour l'analyse on a pris des débris intérieurs d'un cristal de thorite, qui avaient été préalablement séparés des impuretés en s'aidant d'une forte loupe. Pour l'orangite on a choisi avec soin, toujours en examinant à la loupe, sous les parties jaunes et orangées, les petites parcelles incolores. On apporta tout le soin désirable dans le choix de la matière analysée de manière à n'opérer que sur une substance débarrassée de toute impureté.

Le minéral se dissolvait, une fois pulvérisé, très facilement dans l'acide chlorhydrique ; par contre, une fois qu'il avait été faiblement chauffé il n'était plus soluble dans l'eau régale. J'ai suivi pour l'analyse, autant que possible, les méthodes déjà essayées du manuel bien connu de Paul Jannasch.

Voici les nombres obtenus :

	Thorite		Orangite		
Matière employée en grammes	1.0212	1,0152	1,1022	1,0501	2,0032
SiO^2	17,00	17,02	17,62	17,59	17,63
ThO^2	50,05	50,28	69,92	69,58	70,02
Fe^2O^3	7,82	7,56	1,23	1,20	1,19
UO^2	9,67	9,92	1,09	1,08	1,09
Al^2O^3	0,11	0,13	0,79	0,82	0,84
Mn^2O^3	0,09	0,08	—	—	—
PbO	0,36	0,32	—	—	—
CaO	1,67	1,88	1,07	1,13	1,16
MgO	0,09	0,10	—	—	—
Na^2O	0,32	0,30	0,34	0,36	0,37
K^2O	0,45	0,44	0,42	0,41	0,45
H^2O	11,95	12,05	7,01	6,95	6,97
	99,58	100,08	99,49	99,52	99,72

(1) *Ber. Deuts. Ch. Ges.*, XV, 2 p., 2519.
(2) *Zeits. Kryst.*, XVI, 122.

II. — L'oxalate de cérium comme matière première de la préparation des éléments contenus dans la cérite [1]

Par M. C.-R. Böhm.

Depuis l'époque de la découverte d'Auer, les terres rares forment une branche de la chimie technique moderne, quoique l'emploi des terres de la cérite et de l'yttria soit très restreint. Après la découverte d'importants gisements de sables monazités au Brésil, les fabriques de produits chimiques durent considérer les terres cériques, qui accompagnent toujours le thorium, comme des produits secondaires, qu'elles ne traitèrent seulement qu'en petite quantité, pour effectuer des préparations de produits purs.

La préparation désignée dans le commerce sous le nom de « *cerium oxalicum medicinale* » contient, d'après mes recherches, toutes les terres rares ; c'est un produit accessoire dont aucune purification ultérieure n'a été tentée. Comme je l'ai reconnu, il se prête particulièrement à l'obtention du cérium, du lanthane, du néodyme et du praséodyme. Le traitement est très aisé, car l'attaque du minéral et la séparation des métaux lourds se font complètement.

Comme à propos de la préparation de l'azotate de thorium on a publié de nombreux mémoires, je me bornerai à dire quelques mots de la préparation de l'oxalate de cérium commercial.

On commence par employer la lévigation ou tout autre mode opératoire approprié, pour éliminer les impuretés mécaniquement interposées dans le sable monazité, lorsque l'on veut le traiter pour en préparer des composés du thorium. Dans la plupart des cas, on fait agir l'acide sulfurique concentré sur les sables monazités et la liqueur obtenue est décantée pour la séparer du résidu. On évapore la solution, chasse l'excès d'acide par la chaleur et épuise le résidu de l'évaporation par l'eau froide.

La séparation du thorium des autres terres contenues dans la solution sulfurique est faite par précipitation fractionnée avec l'ammoniaque (d'après Glaser, Drossbach), ou l'acide oxalique (d'après Brauner). La cristallisation fractionnée du sulfate, comme l'indique Drossbach, ou du sulfate double sodique, conduit de même au but, mais toutes ces méthodes auxquelles viennent se rattacher une grande série de procédés analogues ne donnent de résultats satisfaisants qu'en réitérant les fractionnements et en opérant sur des quantités importantes. Par ces procédés, on peut bien mettre de côté la plus grande partie des impuretés, mais on arrive à une purification complète, en faisant usage de la méthode à l'acide chromique, étudiée par W. Muthmann et moi [2]. Il est à remarquer que dans la technique, on fait grand usage de ce procédé de purification en ce moment ; par contre, les données bibliographiques sont extraordinairement restreintes et incomplètes.

Après la précipitation du thorium il reste, à côté des terres rares réunies et des acides tantalique, titanique et niobique, parfois 0,5 % d'oxyde de thorium en solution, par suite d'une séparation incomplète, quand les corps que nous venons de citer sont contenus en quantité importante dans la monazite. Les fabriques de produits chimiques ont le soin de précipiter ces résidus de thorium à l'état d'hydroxydes, de sels basiques ou de carbonates et de les conserver, dans l'espoir que dans quelques temps elles pourront les utiliser, soit dans l'éclairage, soit dans toute autre application technique. Ce n'est qu'une partie tout à fait restreinte qui sert au traitement ultérieur pour la transformation en *Cerium oxalicum medicinale* et en azotate, car l'azotate de cérium, à l'état relativement pur, sert à la fabrication des corps incandescents d'Auer qui en renferment environ 1 %. Pour le traitement de ces résidus destinés à servir à fabriquer l'oxalate, on dissout dans les acides chlorhydrique ou azotique les précipités basiques, plus ou moins gélatineux, qui renferment en même temps du sable ferrugineux et des inclusions mécaniques ; il reste donc un résidu peu considérable, qui ne se dissout pas. Les terres rares sont précipitées par l'acide oxalique de la solution filtrée, peu acide. On lave, sèche et pulvérise le produit qui forme alors le *Cerium oxalicum medicinale*. C'est de 80 kilogrammes de ce produit, pris dans différentes fabriques, que nous sommes partis pour entreprendre les recherches dont nous allons rapidement donner la marche et les résultats.

La grande quantité de matière mise à contribution ne doit pas sembler étrange, car on ne peut faire de séparations de terres rares par précipitation fractionnée qu'en opérant sur de grandes masses et en faisant de longues manipulations, dans le cas présent, nous avons employé deux années. Par exemple, nous pouvons citer la préparation du praséodyme qui a demandé 2 000 cristallisations ; il faut remarquer à ce sujet, que l'on n'a pu obtenir que 8 grammes de Pr^2O^3 et encore cet oxyde était-il un peu lanthanifère.

Séparation du cérium des autres terres rares

Auer von Welsbach [3] se basait sur la facile cristallisation de l'azotate de cérium ammoniacal pour obtenir un produit renfermant du cérium pur. Les autres terres rares, à l'exception du thorium, ne forment pas de sels correspondant au sel de bioxyde de cérium, on doit donc s'efforcer d'avoir en solution le cérium, sous sa forme tétravalente. L'oxalate, de même que les combinaisons organiques du cérium, chauffées à l'air fortement, se transforme facilement en cérium tétravalent, ce qui constitue un moyen sûr d'oxydation. Le bioxyde de cérium est stable à toute température et aussi insoluble dans l'acide azotique étendu que dans l'acide concentré. Quand il contient du lanthane ou du didyme, il en est de même, mais il est d'autant plus soluble dans l'acide azotique que la teneur en oxydes de ces corps est plus élevée. Eventuellement, une addition de ces deux corps est donc recommandable, pour amener tout le peroxyde de cérium en dissolution. Dans la dissolution ainsi obtenue, il y a une quantité non négligeable de cérium sous forme trivalente. On n'a pas encore pu décider si ce dernier était présent dans l'oxyde, ou s'il se formait par l'action de l'acide azotique.

(1) *Zeits. für ang. Chemie*, 1902, XV, 373. — (2) *Berichte der Deuts. Chem. Ges.*, 1900, 42.
(3) *Monatshefte für Chemie*, 1884, V, 508.

L'oxyde rouge chocolat ou brun rouge, obtenu par calcination de l'oxalate de cérium médicinal, est arrosé d'une quantité double d'acide azotique concentré ; il y a alors réaction et il se produit un vif dégagement d'oxygène. On chauffe ensuite le tout jusqu'à ce que l'on obtienne une solution rouge-jaune foncé.

Le traitement par l'acide azotique étendu est extraordinairement lent, on doit ajouter de l'azotate d'ammonium dissous, après la dissolution complète de l'oxyde dans l'acide azotique concentré. Je laisse déposer quelque temps la liqueur, je décante et j'ajoute l'azotate d'ammonium dissous dans l'eau, en quantité convenable pour le poids d'oxyde, et j'évapore jusqu'à cristallisation, en laissant alors reposer 24 heures. Au bout de ce temps, la plus grande partie du cérium s'était déposée au fond en grosses croûtes cristallines. La solution ne renfermait pas, à dessein, un trop grand excès d'acide azotique, car cela aurait amené une précipitation subite, défavorable au point de vue de la pureté. En chauffant lentement les cristaux, on peut préparer un produit passablement pur qui, essoré et lavé, est encore une fois traité par l'acide azotique et recristallisé.

L'eau mère, colorée en jaune rougeâtre, est évaporée, elle ne donne que peu de cristaux qui sont un mélange isomorphe d'azotates ammoniacaux d'oxydules de cérium, lanthane et didyme, et qui se présentent en cristaux jaunes clairs. L'azotate de cérium ammoniacal, obtenu à la dixième recristallisation, ne montrait, après réduction par l'alcool, en solution à 20 % et sous une couche de 15 centimètres d'épaisseur, pas trace de spectre et donnait avec l'acide oxalique un oxalate blanc de neige qui, par calcination, se transformait en oxyde jaune citron.

Les nombreuses autres méthodes de séparation indiquées par Popp (1), Gibbs (2), Robinson, Winkler (3) et d'autres, ne sont pas à employer pour la préparation du cérium pur, tandis que la méthode indiquée plus haut pour la cristallisation de l'azotate ammoniacal conduit vite et sûrement au but (4).

Séparation du lanthane des autres terres rares

Comme on l'a fait remarquer plus haut, une partie du cérium est sous forme trivalente dans la solution azotique et l'on ne peut pas éliminer tout le cérium quadrivalent sous forme d'azotate ammoniacal par une série de cristallisation.

Auer von Welsbach (5) traite l'oxyde de cérium finement divisé, comme Mosander l'avait déjà fait, avec de l'acide azotique modérément étendu ; en opérant ainsi, la plus grande partie du lanthane et du didyme entre en dissolution, tandis que le cérium se trouve dans le dépôt à l'état d'azotate basique. Cette opération ne s'effectue que lentement et ne réussit pas toujours complètement en présence de grandes quantités de cérium. Schöttlander (6) a proposé, d'une manière ou d'une autre, d'enrichir la matière en lanthane et didyme pour avoir un meilleur rendement.

H. Debray (7) s'est servi d'un procédé basique pour obtenir du cérium pur, du lanthane et du didyme, exempts de cérium. Les azotates sont fondus dans un creuset de porcelaine avec 8 à 10 parties de salpêtre et l'on maintient la température à 300-350°, plusieurs heures, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses L'azotate de cérium est décomposé, tandis que les azotates de lanthane et de didyme sont à peine altérés. La masse refroidie est alors traitée par l'eau et de l'acide azotique faible, afin de dissoudre les azotates basiques de lanthane et de didyme. On recommence le traitement pour arriver à des produits plus purs. Ce procédé a donné de bons résultats relativement à sa rapidité. Bettendorf (8) a obtenu de cette manière des produits très purs qui, traités à l'état d'hydrate par le chlore, ne montraient plus trace de cérium.

J'ai rendu la précipitation du cérium extraordinairement simple, quand j'ai modifié la méthode d'Auer. La séparation des terres rares réussit très bien par voie basique ; les terres isolément sont fractionnées, suivant leur basicité.

On devrait donc se débarrasser des terres faiblement basiques, au moyen des terres fortement basiques, par un choix approprié de sels. Dans ce but, je dissous les oxydes de cérium dans l'acide azotique concentré ; par ce moyen, la plus grande partie du cérium était précipitée sous forme d'azotate ammoniocérique. Je mettais à part, pour y traiter le lanthane et le didyme, les solutions qui provenaient de la cristallisation de l'azotate de cérium ammoniacal, je les précipitais par l'acide oxalique ; je lavais les oxalates avec soin pour les débarrasser des sels ammoniacaux, ce qui est important pour la réussite de la précipitation du cérium, et je les calcinais. Je dissolvais ensuite la majeure partie de ces oxydes dans l'acide azotique concentré, pendant que l'autre portion était écrasée et délayée dans l'eau. La solution azotique ne devait pas être trop acide, sans quoi elle redissoudrait une trop grande partie de l'oxyde délayé et le peu d'oxyde qui reste alors ne suffit plus pour produire la séparation du cérium. Quand la solution azotique précédente est chaude, on lui ajoute une quantité des oxydes délayés dans l'eau, correspondant approximativement à la quantité de cérium dissous ; on agite alors en continuant de chauffer jusqu'à ce que la couleur de l'oxyde disparaisse et qu'il se soit formé à sa place un précipité glaireux jaune. On filtre quelques centimètres cubes et l'on fait un essai avec du peroxyde d'hydrogène, pour cela, on chauffe la liqueur à laquelle on ajoute un peu d'ammoniaque. S'il se forme un précipité qui n'est pas complètement blanc, mais qui tire sur le jaune ou le brun rouge, c'est qu'il reste du cérium, et l'on répète alors le traitement avec de l'acide dilué. D'après la coloration développée par l'action de l'eau oxygénée en présence d'ammoniaque, on peut apprécier d'une manière approchée la teneur en cérium ; la couleur de la solution des azotates est rose, en l'absence du cérium par contre est jaune sale, même quand la liqueur ne renferme que de faibles quantités de cet élément. Avec un traitement bien mené, en prenant plutôt un excès d'oxyde délayé, on peut arri-

(1) *Ann. Chem. Pharm.*, CXXXI, 360. — (2) *Zeits. f. analyt. Chem.*, III, 396. — (3) *Loc. cit.*, IV, 417.
(4) *Monatshefte f. Chemie*, 1884, V, 508. — (5) *Ber. d. Deutsch. ch. Ges.*, 1892, XXV, 1, 378, 569.
(6) *Comptes Rendus*, XCVI, 828. — (7) *Liebig's Annalen*, CCLVI, 160. — (8) *Liebig's Annalen*, CCLVI, 160.

ver en un seul traitement et en peu de temps à une séparation complète. Toutes les méthodes que je connais ne donnent pas des résultats aussi approchés à aussi peu de frais et en prenant si peu de temps. Je dois faire remarquer encore une fois qu'il est nécessaire d'employer des oxydes exempts d'ammoniaque pour réussir cette méthode.

Une fois que la matière est débarrassée du cérium, on détermine la teneur en oxydes de la solution par précipitation au moyen de l'acide oxalique et calcination des oxalates. A une partie d'oxydes on ajoute une partie d'ammoniaque, on dissout dans l'eau et on évapore pour amener la cristallisation. Avec une concentration convenablement choisie, au bout de 24 heures, il se forme de gros cristaux sur les bords de la capsule, qui se distinguent tout à fait de l'eau mère par leur couleur. En fait, la différence de solubilité de l'azotate ammoniacal, de lanthane et des sels doubles des autres terres rares est suffisamment grande pour qu'après quinze cristallisations on obtienne des fractions presque incolores, qui ne renferment que des traces de praséodyme.

Séparation du didyme des autres terres rares

Dans les eaux mères provenant des cristallisations précédentes se trouvent le didyme et les terres yttriques. Les azotates doubles de ces terres ont une grande tendance à donner des solutions sursaturées dont ils se séparent, soit après un long repos, soit après introduction d'un petit cristal de sel de lanthane des cristaux. Quand on a enlevé de cette sorte la majeure partie du lanthane et quand il ne se dépose plus de cristaux dans la solution sirupeuse, on doit procéder à la séparation du lanthane et des autres terres yttriques, ce à quoi l'on arrive au moyen des sulfates anhydres. Je précipitais alors dans la solution faiblement acide les terres par l'acide oxalique et l'on projetait ensuite avec précaution les oxalates desséchés dans l'acide sulfurique concentré et chaud, manipulation qui doit s'effectuer sous une hotte ayant un bon tirage, car le dégagement d'oxyde de carbone est très abondant. Les sulfates ne se dissolvent pas dans l'acide sulfurique concentré, aussi peuvent-ils être séparés de l'acide sulfurique qui les recouvre par décantation. Une fois que l'on a chassé l'excès d'acide sulfurique par évaporation dans une capsule de platine, les sulfates anhydres sont finement pulvérisés et introduits par petites portions en agitant dans de l'eau glacée, dans le rapport de 1 : 3 ; la solution s'échauffe d'environ 20°. Une partie des sulfates dissous se précipite et dans la première portion se trouve le lanthane, tandis que le didyme reste en solution pour la plus grande partie. Les sulfates précipités furent débarrassés de leur eau et de nouveau soumis au traitement précédent. Après quelques fractionnements, les dépôts étaient d'une jolie coloration rose invariable et ne montraient plus dans le spectre de luminescence que de faibles quantités de lanthane. Par contre, ils renfermaient encore des terres yttriques.

On peut obtenir la séparation du lanthane avantageusement, en fractionnant au moyen de l'ammoniaque. Je partis d'un kilogramme d'un oxyde de didyme qui renfermait encore un peu de lanthane et de terres yttriques. Je partageais toute la masse en 10 portions de 100 grammes chacune. Chaque portion fut dissoute dans l'acide chlorhydrique, puis la liqueur étant étendue à 2 litres, on neutralisa juste et l'on y fit tomber goutte à goutte de l'ammoniaque à 1 %, pendant que l'on maintenait le liquide en mouvement par une agitation constante au moyen d'une baguette en verre. Par ce moyen, le didyme se précipitait, alors que le lanthane et le didyme restaient dans la dissolution. Une fois le lanthane débarrassé du didyme, on peut très bien séparer les terres yttriques au moyen des sulfates doubles potassiques. Cette méthode a été d'abord employée par Mosander. Plus tard, Marignac (1) étudia les rapports des solubilités des sels doubles potassiques dans les solutions saturées de sulfate de potassium. Lecoq de Boisbaudran (2) également, Bettendorf (3) et beaucoup d'autres se servirent avantageusement de cette méthode de séparation.

La solution concentrée, neutre ou faiblement acide, des azotates fut versée dans un ballon de 4 litres que l'on acheva de remplir avec une solution de sulfate de potassium et l'on plaça au fond du vase des cristaux de ce sel. On remplit jusqu'en haut avec la solution de sulfate de potassium, boucha, cacheta et renversa. Cette dernière manœuvre avait pour but d'éviter la formation d'un dépôt solide au fond du vase. La séparation du sel double commença aussitôt. Dès que la liqueur fut éclaircie, ce qui demanda de 1 à 2 heures, on décanta. Le précipité fut traité par le carbonate de sodium, comme R. Marc (4) l'a indiqué. On ajouta au sel double précipité une quantité égale de carbonate de sodium, puis un peu d'eau et l'on chauffa quelque temps jusqu'à l'ébullition. Dans ces conditions, le sel double se transforme complètement en carbonate basique, qui se dissout pour la plus grande partie dans le carbonate en excès. On ajouta alors de l'acide chlorhydrique jusqu'à cessation du dégagement d'acide carbonique. Les terres se précipitent aussitôt à l'état de carbonates et se redissolvent de suite dans l'excès d'acide chlorhydrique. S'il y avait un résidu insoluble, il faudrait le chauffer encore une fois par le carbonate de sodium. Le didyme fut précipité de la solution chlorhydrique au moyen de l'ammoniaque, les hydroxydes furent dissous dans l'acide chlorhydrique et on précipita une dernière fois les terres (néodyme et praséodyme comme éléments composants du didyme), au moyen de l'acide oxalique. Les oxalates calcinés donnèrent un oxyde de didyme brun, exempt de terres yttriques et des autres éléments de la cérite. Le spectre d'une solution à 10 % d'azotates, examiné sous une épaisseur de 15 millimètres, contenait des bandes encore très fortes du didyme. On pouvait donc, avec un nombre relativement restreint, de fractionnements, obtenir du didyme débarrassé, d'une part, des éléments de la cérite et, d'autre part, des terres yttriques. Il est en revanche plus difficile de séparer les deux composants du didyme : néodyme et praséodyme. Comme il a été exposé dans l'introduction, ces deux éléments ont été découverts par Auer von Welsbach en 1885, mais la séparation complète ne fut pas obtenue par cet expérimentateur. On pouvait bien à la suite de recristallisations d'azotates doubles,

(1) *C. R.*, XC, 899 — (2) *Loc. cit.* CII, 398. — (3) *Ann. d. Chem. u. Pharm.*, CCLVI, 160. — (4) R. Marc. — *Dissertation*, Munich, 1902.

obtenir un enrichissement en praséodyme, car le praséodyme forme des sels doubles solubles, plus difficilement que le néodyme, mais on ne peut avoir des produits purs contenant ces éléments, que par des cristallisations répétées pendant un an, qui correspondaient à des portions du fractionnement. Nous avons exposé pourquoi la préparation, à l'état de pureté, du néodyme, jusqu'à il y a encore peu de temps, n'avait pas été obtenue à cause des extraordinaires difficultés que l'on rencontre. Deux ans et demi auparavant, dans le laboratoire privé du prof. Muthmann (1), on a eu une matière propre à la préparation du néodyme après 2 ans de fractionnements et maintenant, c'est-à-dire après 4 ans et demi presque, on est arrivé à séparer de cette matière première du néodyme de toute la série des autres terres.

J'ai déterminé, par l'analyse spectrale, le rapport du néodyme au praséodyme, car les méthodes usuelles d'analyse par pesée me refusaient leurs services. Dans la plupart des analyses de minéraux, on trouve du cérium à côté du lanthane et du didyme particulièrement et on cherchait à déterminer le cérium en calcinant les oxydes à l'air, jusqu'à poids constant, et en chauffant ensuite les oxydes avec de l'acide chlorhydrique et titrant le chlore mis en liberté. De la quantité trouvée, on calculait, en se fondant sur ce que le cérium seul donne un dioxyde réductible par l'acide chlorhydrique, le poids de ce dernier élément et le reste était compté comme lanthane et didyme.

Cette méthode, comme l'a montré Mengel (2), est douteuse et inexacte, car par calcination à l'air, non seulement le cérium forme un dioxyde, mais le praséodyme donne aussi un dioxyde qui se dissout dans l'acide chlorhydrique en formant un trichlorure. On a donc. dans les analyses connues jusqu'ici, des minéraux cérifères, déterminé d'un côté du cérium et du praséodyme et, de l'autre, du lanthane et du néodyme. Muthmann et Stützel (3) sont arrivés maintenant à déterminer le néodyme et le praséodyme, de sorte que l'on a un moyen de trouver la vraie composition de ces mélanges de terres. Ceci est important, non seulement pour les chimistes auxquels incombe le devoir d'analyser les minéraux contenant ces métaux, mais aussi au point de vue théorique, cela présente un grand intérêt.

Les expériences de Schottländer (4), faites antérieurement pour déterminer au moyen de l'analyse spectrale les éléments du didyme en présence l'un de l'autre, avaient eu des résultats négatifs. Les erreurs n'étaient pas inhérentes à la méthode, mais elles dépendaient des appareils et du manque d'habitude des yeux de l'observateur pour discerner de faibles différences d'éclat lumineux. Les recherches entreprises par Muthmann montrèrent que l'analyse spectrale donne un excellent moyen de déterminer le néodyme et le praséodyme en présence l'un de l'autre, même quand ils sont accompagnés d'autres sels incolores. J'expérimentais aussi cette méthode. Je donnerai ici seulement mes résultats.

Dans l'oxalate de cérium médicinal il y a, en moyenne de plusieurs déterminations, 16,2 $^0/_0$ de néodyme et 8 $^0/_0$ de praséodyme. Dans une portion ayant subi un fractionnement, j'ai déterminé 66,9 $^0/_0$ de néodyme et 33,1 $^0/_0$ de praséodyme.

Samarium

En photographiant des solutions très concentrées, je constatais dans les épaisseurs convenables des derniers fractionnements par l'acide chromique, une absorption marquée dans le violet et l'ultraviolet. Une fois que j'ai eu photographié les spectres de samarium, de néodyme, de praséodyme et d'erbium, je pus identifier les absorptions en question, car elles correspondaient avec celles du samarium.

Tandis que la matière première ne montrait, dans ces conditions, aucune manifestation de cette absorption, on la constatait dans les faibles portions où se trouvait cet élément dans les dernières portions du fractionnement par l'acide chromique. Cela était encore plus manifeste dans la séparation ultérieure des derniers fractionnements par l'acide chromique. En fait, j'ai obtenu des fractions XI et XII, des spectres qui ne montraient encore que les bandes en question du samarium. J'ai mesuré le bleu et le violet du samarium et j'ai eu une concordance très satisfaisante avec les auteurs.

Soret $\mu\mu$	Thalen $\mu\mu$		Moyenne
480,0	486-472	484-476	480
463,5	466-460,1	465-460	462,5
419,0-415,0	418,5-415	418-415	416,5

Le photogramme montrait dans la partie ultraviolette, trois bandes, dont les longueurs d'ondes ont été données par Soret, comme étant de λ 375-373, γ 364-360 et λ 344.

A la suite de ces observations, il y a à bien remarquer que l'on peut, grâce aux méthodes de Muthmann et par le procédé à l'acide chromique que j'ai donné, préparer relativement, facilement à l'état de pureté, le samarium des minéraux riches en cet élément.

Les terres yttriques colorées et incolores, que j'ai déterminées dans l'oxalate de cérium médicinal avec l'aide du sulfate de potassium, restent dans les dernières fractions par l'acide chromique. Lorsque j'ai eu constaté la teneur du néodyme et du praséodyme au moyen du spectroscope, que je corrigeais du cérium par titrage et en considérant le praséodyme à l'état de PrO^2, je calculais la teneur en lanthane et j'arrivais pour l'oxalate de cérium du commerce à la composition :

Ce^2O^3	51,35
La^2O^3	24,16
Nd^2O^3	16,2
Pr^2O^3	8,0
Terres yttriques	0,2

(1) Muthmann, Hofer, Weiss. — *Liebig's Annalen*, CCCXX, 267. — (2) *Zeits. f. ang. Chem.*, XIX, 67.
(3) Stutzel. — *Dissert. Munich.*, 1899. — (4) *Ber.*, XXV, I, 569.

Terres de la gadolinite (ytterite)

Les terres de l'ytterite sont relativement beaucoup plus difficiles à séparer les unes des autres que les terres de la cérite. N'ayant qu'une quantité restreinte de matière première, je devais me contenter de l'analyse qualitative Quand le chromate de potassium, même ajouté en excès, ne donna plus de trouble dans la liqueur, on versa de la potasse pour précipiter les hydroxydes. Le précipité, qui était d'une couleur sale, fut lavé à plusieurs reprises et dissous dans l'acide chlorhydrique et réduit avec l'alcool ; il donna, après 5 précipitations, 5,3 gr. d'un oxyde bien jaune clair qui ne donnait aucun spectre. Muthmann et Baur ont étudié ce produit à l'aide de la luminescence et l'ont identifié avec le gadolinium et l'yttrium. D'après ces auteurs, le gadolinium dominait dans ma préparation et l'yttrium n'était qu'en faible quantité.

Les bandes relatives au gadolinium et à l'yttrium furent mesurées ; le résultat des mesures est consigné dans le tableau suivant :

Couleur	Oxydes Fraction de la fin de la Monazite à luminescence rose	Origine chimique	Sulfates Fraction de la fin de la Monazite à luminescence rose	Origine chimique
Rouge	λ 651. Max. d'une bande faible.	Gd.	λ 648	Gd.
	λ 626-619. Faible	Gd.		
	λ 614-610. Ligne principale	Gd.		
Orange	λ 605-600	Gd.	λ 606-600	Gd.
	λ 596-591	Y.	λ 598-592	
	λ 586. Faible			
	λ 582-580. Jaune	Y.		
	λ 578. Faible			
Jaune	λ 573 572	Y.	λ 578-561. Bande max. λ 572.	Y.
Vert	λ 567. Faible	Gd.		
	λ 564-563	Y.		
	λ 552,5-551			
	λ 551-546	Y.	λ 547-541	Y.
	λ 543-540			
Bleu	λ 495-491			
	λ 489,5-487	Y. et (Gd ?)	λ 485-471	Gd. et (Y.?)
	λ 485-478			
Violet	. . . .	. . . .	λ 455. Max. d'une bande étroite.	Y.

L'ytterbium pouvait être caractérisé par le poids spécifique élevé des dernières fractions obtenues par l'acide chromique ; l'erbium se reconnaissait par son spectre et le terbium se reconnaissait à la coloration caractéristique de son oxyde. Lorsque, peu de temps avant la dernière détermination, je considérais la situation comme encore peu élucidée, parurent alors les recherches de Marc, montrant que la couleur caractéristique des oxydes des derniers fractionnements par l'acide chromique devait être attribuée au terbium. Tandis que l'existence du thulium, de l'holmium, du décipium, du dysprosium, reste en question, nous savons que le terbium donne un oxyde dont la couleur correspond à l'ocre rouge, quoique vraisemblablement elle soit plus développée. Le terbium forme, d'après les derniers travaux de Marc, vraisemblablement deux oxydes, dont le moins oxygéné est incolore et le plus oxygéné est coloré. Le premier doit être extraordinairement hygroscopique, à l'air son poids augmente rapidement. Au terbium revient un spectre d'absorption qui s'étend dans sa partie la plus sûre de λ 454 à 449.

Mon travail, qui a duré deux ans et qui a demandé le fractionnement de 80 kilogrammes d'oxalate de cérium, m'a donné comme résultat de la composition du « *Cerium oxalicum medicinale* » :

I. Terres de la Cérite	99,71
II. Terres de l'Yttérite	0,20

Ces deux groupes se décomposent ainsi :

I			II	
Cérium	(Ce^2O^3)	51,35	Yttrium	reconnus simplement qualitativement
Lanthane	(La^2O^3)	24,16	Ytterbium	
Néodyme	(Nd^2O^3)	16,20	Erbium	
Praséodyme	(Pr^2O^3)	8,00	Terbium	
Samarium		Traces	Gadolinium	

L'oxalate de cérium pharmaceutique renferme donc toutes les terres rares, de sorte qu'il serait recommandable de préparer pour les usages médicaux un produit ayant une prétention plus justifiée à la pureté. Comme nous l'avons vu, le cérium est justement, parmi les métaux des terres cériques, celui que l'on peut obtenir le plus facilement à l'état pur. Il n'y a pas à mettre le prix relativement élevé de la matière en ligne de compte car la dose est très peu élevée. Il serait à désirer que cette notice vienne attirer l'attention des pharmaciens, car l'on peut présumer que l'action physiologique d'un produit pur sera tout autre.

SUR L'EMPLOI DE L'ACÉTONE COMME SUCCÉDANÉ DES ALCALIS DANS LES RÉVÉLATEURS

Par **MM. A. L. Lumière** et **A. Seyewetz.**

Nous pensions avoir suffisamment démontré dans notre réfutation des arguments invoqués par M. Eichengrün contre notre théorie (1) sur le développement en présence d'acétone que l'hypothèse de la transformation de l'acétone en combinaison bisulfitique au fur et à mesure du développement présentait quelque vraisemblance. M. Eichengrün n'est pas de cet avis, car il cherche de nouveau à démontrer l'inexactitude de notre hypothèse.

Nous ne voudrions pas prolonger une discussion qui risquerait de devenir fastidieuse, surtout si notre contradicteur persistait à ne pas vouloir examiner les arguments en faveur de notre hypothèse, pour ne retenir que ceux pouvant l'amoindrir. Néanmoins, après avoir constaté avec plaisir que dans sa dernière note M. Eichengrün rend hommage à nos travaux sur l'emploi de l'acétone dans les révélateurs qui l'ont amené, dit-il. à l'étude du sulfite d'acétone, ce qu'il avait omis de signaler dans sa première note, nous exposerons sommairement les nouveaux arguments qui nous sont opposés :

1° Nous avions d'abord reproché à M. Eichengrün d'avoir donné à ses contradictions un caractère trop absolu, sans tenir compte des réserves que nous avions faites nous-mêmes à notre théorie. Ces réserves étaient basées d'une part, sur l'impossibilité où nous nous étions trouvés d'isoler même en faible quantité, la combinaison bisulfitique, d'autre part sur la faible portion d'hydroquinone qui paraît participer à la réaction avant que le développement ne soit commencé. Cette fois, M. Eichengrün a bien eu connaissance de nos réserves, mais il les a utilisées comme des arguments en faveur de ses affirmations !

2° Nous avons montré que dans deux solutions renfermant le même poids d'hydroquinone et d'acétone, mais dont l'une seulement est additionnée de sulfite alcalin, cette dernière donne par extraction à l'éther un poids d'hydroquinone plus fort que l'autre. Nous en avions déduit qu'une partie de l'hydroquinone était probablement retenue dans la solution, par l'alcali libéré dans l'action du sulfite sur l'acétone, ce qui nous semblait un argument en faveur de la formation de la combinaison bisulfitique d'acétone. M. Eichengrün dit, que ce résultat n'est pas étonnant, si l'on considère que l'acétone donne avec l'hydroquinone une combinaison très bien cristallisée soluble dans l'éther. Nous ne voyons pas bien en quoi la formation de cette combinaison qui doit avoir lieu aussi bien quand il y a du sulfite, que lorsqu'il n'y en a pas, peut fausser les rapports des poids d'hydroquinone extractible dans les deux cas. Du reste, l'acide pyrogallique donne le même résultat que l'hydroquinone, les différences entre les poids de pyrogallol pouvant être extraits par l'éther dans des solutions additionnées d'acétone, mais renfermant et ne renfermant pas de sulfite, sont encore plus accentuées avec l'acide pyrogallique ;

3° Nous trouvons, du reste, dans les expériences mêmes de M. Eichengrün des résultats en contradiction avec son argument invoqué contre notre théorie dans le paragraphe précédent.

L'extraction à l'éther dans les conditions normales lui ayant donné avec la solution renfermant le sulfite et l'acétone un poids d'hydroquinone notablement inférieur à celui que fournit la solution aqueuse seule (1,65 gr. au lieu de 1,9 gr.) il a ajouté 20 centimètres cubes d'acétone dans la solution résiduelle et après avoir épuisé de nouveau à l'éther cette solution additionnée d'acétone il a obtenu encore un résidu d'hydroquinone de 0,19 gr. et qui portait à 1,84 gr. la quantité totale qu'il a pu extraire ainsi : Mais puisque, d'après M. Eichengrün, il se forme avec l'hydroquinone et l'acétone une combinaison, les poids ainsi recueillis s'ils correspondent au poids de cette combinaison, et non à celui de l'hydroquinone, sont sans doute trop forts surtout après le grand excès d'acétone qu'il a ajouté la deuxième fois. Il n'a pas vérifié, en effet, si le produit ainsi recueilli était de l'hydroquinone, ou bien la combinaison de ce corps avec l'acétone et dans son expérience témoin faite sur l'hydroquinone seule, il n'a pas ajouté d'acétone ;

4° Parmi les objections que nous oppose M. Eichengrün nous en trouvons une dans laquelle il nous paraît jouer sur les mots et dans ces conditions, nous le disions plus haut, la discussion n'est plus possible. Nous avons dit qu'il n'y avait qu'un tiers environ de l'hydroquinone qui nous paraissait entrer en réaction et M. Eichengrün en conclut que nous n'admettons la réaction possible que pour un tiers seulement de l'hydroquinone. Or, nous avons dit que si nous constations que la réaction était partielle avant le développement en raison probablement de la ten-

(1) Voir *Moniteur Scientifique,* page 257.

dance à la réaction inverse, nous pensions qu'elle se continuait, probablement, au fur et à mesure de l'oxydation de l'hydroquinone à l'état de sel alcalin, pendant le développement ;

5° M. Eichengrün prétend donner par la voie photographique un argument certain contre notre théorie. Après avoir composé un révélateur à l'hydroquinone et à l'acétone ayant la composition que nous indiquons, il constate que ce révélateur qui développe une image normalement après trois minutes, ne donne plus qu'une très faible image au bout de ce temps si on épuise le liquide à l'éther pour enlever l'hydroquinone non combiné à l'alcali. Par contre, si on compose un révélateur renfermant l'hydroquinone et l'alcali dans les proportions où nous supposons qu'ils existent avant le développement soit environ : 0,43 gr. d'hydroquinone, 100 grammes d'eau, 10 grammes de sulfite anhydre, 0,156 gr. de soude caustique (quantité théorique pour salifier l'hydroquinone), on obtient un révélateur donnant une image intense après trois minutes de développement. Nous avons répété ces essais et constaté que la solution précédente, renfermant 0,43 gr. d'hydroquinone et 0,156 gr. de soude caustique, donne après trois minutes une image un peu plus intense que la solution de sulfite et d'acétone qui a été épuisée à l'éther, mais beaucoup moins intense que celle non épuisée à l'éther. Ce résultat paraît simplement prouver que 0,43 gr. d'hydroquine est une quantité de réducteur un peu supérieure à celle qui se combine réellement à l'alcali avant le développement ;

6° Nous avons contesté les expériences citées par M. Eichengrün relatives à la possibilité de développer avec l'acétone seule même en l'absence de sulfite. Dans sa première note, M. Eichengrün ne parlait nullement de la durée du développement et aujourd'hui il indique des durées de développement atteignant *jusqu'à 24 heures* avec des révélateurs composés seulement d'acétone et d'hydroquinone, d'acide pyrogallique, ou de pyrocatéchine et encore faut-il avec l'hydroquinone que la pose soit dix fois plus grande que la normale.

Nous avons répété les essais indiqués par M. Eichengrün, en nous conformant à ses indications, et constaté que non seulement ces révélateurs ne renfermant pas de sulfite alcalin ne donnent une image qu'après le temps indiqué par M. Eichengrün mais, même après cette durée anormale de développement, on n'obtient que des images faibles, présentant un fort voile coloré.

Des expériences précédentes, M. Eichengrün déduit l'influence incontestable (!) de l'acétone seule sur le pouvoir réducteur de l'hydroquinone, du pyrogallol et de la pyrocatéchine et il paraît conclure que le sulfite de soude n'intervient dans la réaction que d'une façon négligeable.

En présence du sulfite de soude on obtient pourtant une image normale après trois minutes de développement, tandis que 24 heures sont nécessaires avec l'hydroquinone et l'acétone seule pour avoir une image faible.

Du reste, il est facile de démontrer que ce n'est pas à la présence de l'acétone qu'il faut attribuer ce très faible pouvoir réducteur. Des expériences témoins faites avec l'hydroquinone, la pyrocatéchine et le pyrogallol en simple solution aqueuse, et que M. Eichengrün a omis de faire, nous ont montré qu'on obtient avec ces solutions, sensiblement le même pouvoir réducteur qu'en les additionnant d'acétone. Cette substance n'intervient donc dans le développement, qu'en présence du sulfite contrairement aux affirmations de notre contradicteur ;

7° Nous avons constaté comme l'indique M. Eichengrün, qu'en ajoutant du bisulfite d'acétone (sulfite d'acétone de M. Eichengrün) aux solutions aqueuses d'hydroquinone, de pyrogallol et de pyrocatéchine additionnées d'acétone on accélère beaucoup le développement, et qu'au lieu de 24 heures il ne faut plus que 2 heures pour avoir une image à peu près normale.

Par contre si l'on n'emploie que des solutions aqueuses renfermant du bisulfite d'acétone, mais sans acétone, le développement est considérablement ralenti.

L'influence favorable de l'acétone dans ce cas paraît donc manifeste.

Ces résultats s'expliquent facilement si l'on considère que l'addition d'acétone au bisulfite de soude (bisulfite d'acétone) tend à atténuer le caractère acide de cette substance et M. Eichengrün avoue lui-même qu'il faut, pour obtenir un bon résultat, employer du bisulfite d'acétone fraîchement préparé, sans quoi il perd de l'acétone et devient acide.

L'acétone tend donc à atténuer cette acidité et l'excès d'acétone, en présence du sulfite d'acétone plus de l'acétone, agira comme un corps faiblement alcalin.

Nous avons confirmé cette hypothèse en remplaçant le sulfite d'acétone plus acétone :

1° Par du sulfite de soude (sans acétone).

2° Par un mélange en proportions variables de sulfite et de bisulfite de soude. Tant que la réaction de la solution n'a pas une acidité déterminée, l'image apparaît après un temps variable suivant qu'on se rapproche plus ou moins de cette acidité. Ainsi en présence du bisulfite de soude seul on n'a pas encore trace d'image après 20 heures.

Le sulfite de soude seul (sans acétone) se comporte sensiblement comme le sulfite d'acétone plus acétone. Nous avons même vérifié qu'en présence du *sulfate de soude* l'apparition de l'image peut être obtenue un peu plus rapidement qu'avec la simple solution aqueuse.

Nous comprenons de moins en moins comment les expériences citées par notre contradicteur

peuvent constituer une preuve contre l'hypothèse de la formation d'une combinaison bisulfitique, nous croyons plutôt que plusieurs d'entre elles constituent de nouveaux arguments en sa faveur. Quant à sa théorie qui consiste à expliquer le développement à l'acétone par action réunie des systèmes : Hydroquinone + eau ; hydroquinone + acétone ; hydroquinone + sulfite, elle a peut être pour elle l'avantage de la simplicité, mais nous ne voyons pas bien ce qu'elle a la prétention d'expliquer.

DÉTERMINATION CHIMIQUE DU DEGRÉ ALCOOLIQUE DES VINS

Par **M. E. Martin.**

Considérations générales

Les méthodes proposées pour la détermination de la richesse alcoolique des vins sont nombreuses, mais il est à noter que toutes sont d'ordre physique.

Toutes les fois que de telles méthodes sont appliquées au dosage d'une espèce chimique, on ne peut par avance compter sur une approximation raisonnée, le résultat obtenu est non seulement fonction de la quantité du corps à déterminer mais dépend aussi d'autres causes dont la somme ne peut être évaluée d'une façon générale.

De tous les procédés, connus pour prendre le degré alcoolique d'un vin, les chimistes ont surtout recours à deux : la méthode densimétrique et la méthode ébullioscopique, ils considèrent même avec juste raison la première seulement comme générale et aussi comme la plus précise. En opérant par distillation et prenant la densité du mélange d'eau et d'alcool ramené au volume du vin distillé, on doit pour éviter une trop grande erreur opérer sur un volume important de vin (250 centimètres cubes au minimum, c'est déjà là un inconvénient auquel l'opérateur est souvent en prise devant l'échantillon réduit qui lui est confié.

La méthode proposée est fondée sur la transformation complète de l'alcool en acide acétique, sous l'action du bichromate de potasse en milieu sulfurique, oxydation connue et qui se produit suivant l'équation :

$$2\,Cr^2O^7K^2 + 8\,SO^4H^2 + 3\,(C^2H^5.\,OH) = 3\,(C^2H^4O^2) + 2\,(SO^4)^3Cr^2 + 2\,SO^4K^2 + 11\,H^2O.$$

Cette réaction est totale en se plaçant dans les conditions expérimentales prescrites, de plus, l'oxydation ne va pas plus loin et la molécule d'acide acétique est respectée. On sait cependant que l'action se produit en deux phases, l'éthanal prenant naissance comme produit intermédiaire. Cet aldéhyde étant très volatil avait fait tout d'abord concevoir des craintes et il avait été imaginé un appareil assez compliqué, destiné à en éviter le départ et à en assurer l'oxydation ; l'expérience montra par la suite que toutes ces précautions étaient superflues.

Si nous passons à la mise en pratique du procédé, deux voies se présentent ; on peut opérer directement sur le vin ou ce qui est préférable et plus rapide sur l'alcool dont la séparation est facile.

En faisant usage du premier procédé, on conçoit que bien d'autres substances que l'alcool subissent l'action oxydante du milieu, quelques-unes mêmes sont brûlées en totalité, réactions pour la plupart compliquées mais dont il est facile d'évaluer la somme. Il suffit, en effet, d'effectuer l'oxydation, d'une part, sur un volume connu de vin et, d'autre part, sur un même volume dont on aura par avance chassé l'alcool.

La différence de poids du réactif utilisé dans chacune des opérations n'a servi évidemment qu'à oxyder l'alcool de la prise d'essai. Cette façon d'opérer exige deux titrages pour évaluer le bichromate non utilisé, en séparant au préalable l'alcool, un seul titrage est nécessaire dans une approximation plus grande en faveur de cette méthode, on se bornera à sa description.

Technique de la méthode

Elle nécessite l'emploi d'une solution titrée de bichromate de potasse, celle renfermant 42,6087 gr. de sel pur et sec au litre convient très bien, 1 centimètre cube de cette solution correspond à 0,01 gr. d'alcool.

On mesurera 10 centimètres cubes du vin soumis à l'analyse que l'on ramènera à 50 centimètres cubes dans une fiole jaugée ; après avoir rendu la masse bien homogène, on en prélèvera 10 centimètres cubes que l'on introduira dans un ballon de 50 centimètres cubes environ, ce ballon sera fermé d'un bouchon portant un tube deux fois recourbé et dont la deuxième extrémité étirée en pointe fixe débouchera dans un deuxième ballon de 100 centimètres cubes environ. On introduira dans ce dernier ballon 25 centimètres cubes de la solution de bichromate et 10 centimètres cubes environ d'acide sulfurique concentré. Sans donner le temps à la masse de se refroidir, on distillera le vin en chauffant tout d'abord d'une façon modérée pour éviter dans les

premiers moments une distillation trop rapide, puis plus forte, jusqu'à réduction du liquide vineux à 3 centimètres cubes environ. Durant tout le temps que dure la distillation on agitera le ballon à bichromate, l'opération est d'ailleurs de courte durée, 5 minutes environ. On retirera le tube du ballon après l'avoir lavé d'un jet de pissette.

Il reste à faire une remarque importante relative à cette première opération. 25 centimètres cubes de la solution de bichromate correspondent à 0,25 gr. d'alcool, il résulte de ce fait qu'en opérant suivant les proportions fixées ci-dessus, le bichromate fait défaut pour un degré alcoolique supérieur à 15,625 ; pratiquement pour rester dans des conditions favorables, on doit doubler le volume de bichromate pour un degré supérieur à 12° ou, si l'on préfère, opérer sur 5 centimètres cubes seulement du vin dilué.

Il faut maintenant déterminer le bichromate non utilisé, on a recours pour cela à une solution de sulfate ferreux. La liqueur obtenue en dissolvant 92 grammes de sulfate double de fer et d'ammoniaque dans de l'eau, ajoutant 20 grammes environ d'acide sulfurique et complétant le volume à un litre, est très propre à cette opération. Le titre de cette solution sera déterminé en se servant du ferricyanure de potassium comme indicateur et procédant par touches selon les règles connues; pour 25 centimètres cubes de la solution de bichromate il faudra environ 100 centimètres cubes de celle de fer. Après avoir transvasé le contenu refroidi du ballon dans un verre à pied dans lequel on réunit également les eaux de rinçage, on titrera de la même manière. C'est après que la masse a pris une teinte vert foncé qu'il convient de commencer les touches. On pourrait, si on venait à dépasser le point final, ajouter 10 centimètres cubes d'une solution de bichromate au 1/10 de la solution principale, ce qui équivaut à 1 centimètre cube de cette dernière liqueur.

La saturation serait alors facile à obtenir d'une façon exacte.

Représentons par :

T, le titre de la solution de fer, c'est-à-dire le nombre de centimètres cubes correspondant à 25 centimètres cubes de la solution oxydante.

N le nombre de centimètres cubes utilisés pour saturer l'excès de bichromate de l'essai.

P le poids d'alcool, exprimé en grammes, que contient un litre de vin.

On aura :

$$P = a \cdot \frac{T - N}{T} \cdot$$

Le cœfficient a est égal à :

125 pour une prise d'essai équivalant à 2 centimètres cubes du vin à essayer,
150 pour une prise d'essai équivalant à 1 centimètre cube seulement.

Dans le cas où on aurait opéré sur 2 centimètres cubes de vin et fait usage de 50 centimètres cubes de bichromate, la formule serait :

$$P = 125 \cdot \frac{2T - N}{T} \cdot$$

Si pour le besoin du titrage on avait ajouté 1 centimètre cube en plus de bichromate, il faudrait avant d'appliquer ces formules retrancher de N la quantité $\frac{T}{25}$.

Le poids P d'alcool que contient un litre de vin étant connu, le degré alcoolique de ce vin est de :

$$\frac{P}{8} \cdot$$

Il est facile de se rendre compte du degré d'exactitude de la méthode. Reprenons la formule $a \cdot \frac{T - N}{T}$, une erreur de 0,1 c. c. sur N causera un écart de : $a \cdot \frac{0,1}{T}$ la même erreur sur T causera un écart encore plus faible de : $a \frac{0,1}{T + 0,1}$. Si pour fixer les idées nous supposons T égal à 100, la teneur en alcool pourra être obtenue à 0,250 gr. près au litre, si on a opéré sur 2 centimètres cubes de vin et à 0,500 si on a opéré sur 1 centimètre cube seulement ; ce dernier écart qui est le plus élevé représente 0,062 en degré alcoolique. Il ressort bien de tout ceci que l'on pourra toujours répondre à coup sûr du 1/10 de degré, ce que l'on ne peut faire d'une façon aussi certaine avec les méthodes habituelles.

Il reste à noter que cette nouvelle façon de prendre le dégré alcoolique est d'une application aussi rapide que la méthode ébullioscopique et qu'elle possède de plus l'avantage de n'exiger qu'un faible volume de vin.

———————

REMARQUE SUR LE PRINCIPE DU TRAVAIL MAXIMUM

Par **D. Tommasi**.

Dans son remarquable travail que le *Moniteur Scientifique* a fait connaître à ses lecteurs (1), M. P. Duhem énumérait les preuves théoriques à l'encontre du principe du travail maximum que Julius Thomsen avait établi, à une époque où l'on pouvait croire qu'il régirait tous les phénomènes chimiques. Voici quelques preuves expérimentales qui confirment celles de M. P. Duhem.

On sait (2) que si l'on électrolyse une solution contenant une molécule d'azotate d'argent, 1, 2, 4, 8, 16, 32 molécules d'azotate de cuivre et 100 molécules d'eau, l'azotate de cuivre ne commence à être décomposé que lorsqu'il s'en trouve dans la solution un peu plus de 30 $(AzO^3)^2Cu$ pour 2 AzO^3Ag. En continuant à augmenter la dose d'azotate de cuivre, on finit par arriver à un terme où le dépôt renferme, pour un atome de cuivre, deux atomes d'argent.

Quand il se trouve dans la solution deux molécules d'azotate d'argent et 87 molécules d'azotate de cuivre, on obtient, comme produit de l'électrolyse, un atome d'argent et un atome de cuivre.

Or, d'après les lois de Sprague (3), qui sont la réciproque du principe du travail maximum, ce serait l'azotate d'argent qui devrait se décomposer d'abord, et puis ensuite l'azotate de cuivre, puisque la chaleur de décomposition de ce composé (52,3 cal.) (4) est bien supérieure à la chaleur de décomposition de la quantité équivalente d'azotate d'argent (2 AzO^3Ag = 17,4 cal.) (5) et cependant nous venons de voir que la composition du dépôt métallique variait suivant la proportion d'azotate de cuivre et d'azotate d'argent contenues dans la solution soumise à l'électrolyse.

— D'après les données thermiques, une solution de chlorate de potassium étant soumise à l'action simultanée de l'hydrogène et de l'oxygène électrolytiques devrait subir plutôt une réduction qu'une oxydation.

En effet, la réduction du chlorate dégage :

$$ClO^3K + 3H^2 = ClK + 3H^2O \ldots\ldots 224{,}4 \text{ cal.}$$

Et son oxydation dégage :

$$ClO^3K + O = ClO^4K \ldots\ldots 17{,}6 \text{ cal.}$$

Cependant l'expérience prouve que le chlorate se transforme en perchlorate (6).

— Si l'on acidule une solution de bioxyde d'hydrogène (H^2O^2) par l'acide sulfurique, on obtient au pôle négatif un dégagement d'hydrogène dû à la décomposition de l'eau, mais la réduction du bioxyde n'a pas lieu.

Or, comment peut-on expliquer que l'hydrogène électrolytique qui réduit cependant une foule de corps dont la décomposition absorbe de la chaleur, n'ait pas d'action sur le bioxyde d'hydrogène dont la décomposition, au contraire, a lieu avec dégagement de chaleur ?

En d'autres termes, pourquoi le courant électrique décompose-t-il de préférence l'eau dont la chaleur de décomposition est de — 69 cal. plutôt que d'agir sur le bioxyde d'hydrogène dont la chaleur de décomposition est de + 21,6 cal ?

— Nous avons constaté (7) un fait analogue avec le couple suivant : zinc, eau acidulée ; vase poreux, bioxyde d'hydrogène additionné d'une goutte de solution de sulfate de cuivre, platine. Dans ce couple, en effet, le dépôt de cuivre sur le platine se produit dès que le circuit est fermé et bien avant que le bioxyde d'hydrogène ait été décomposé.

On observe donc, dans ce couple, ce fait singulier que l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau réduit de préférence le sulfate de cuivre (composé exothermique) dont la décomposition absorbe, par conséquent, de la chaleur, que le bioxyde d'hydrogène (composé endothermique) dont la décomposition a lieu, au contraire, avec dégagement de chaleur.

D'après ce que nous venons d'exposer, il résulte que le principe de J. Thomsen du travail maximum est en défaut et que M. Berthelot a joué réellement de malechance, en s'exposant à des réclamations de priorité dans le genre de celles que lui a adressées Julius Thomsen (8), pour un principe théoriquement et expérimentalement faux. Ce que l'on peut dire c'est ceci.

La réaction chimique qui exigera le moins d'énergie (calorifique, lumineuse, électrique, etc.), pour être commencée se produira toujours de préférence, quelle que soit d'ailleurs la quantité de la chaleur que cette réaction, pourrait dégager ou absorber ultérieurement.

---

(1) *Moniteur Scientifique*, février 1903, p. 81.— (2) Voir le *Traité d'électrochimie*, par D. Tommasi, p. 25.

(3) Les substances mises en liberté aux électrodes sont celles qui, pour se dégager, absorbent le moins d'énergie spécifique.

(4) et (5) Chaleurs de formation calculées d'après la loi des constantes thermiques de D. Tommasi.

(6) Voir le *Traité d'électrochimie*, par D. Tommasi, p. 33.— (7) *Traité d'électrochimie*, par D. Tommasi, p. 526.

(8) *Moniteur Scientifique*, février 1903, p. 91 : Une question de priorité concernant quelques thèses fondamentales de la thermochimie ; par Julius Thomsen.

CORPS GRAS

Sur le dédoublement fermentatif des corps gras

Par **MM. W. Connstein, E. Hoyer** et **H. Wartenberg.**

(*Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft*, t. XXXV, p. 3988.)

Au cours de recherches de physiologie végétale, Green (1) et, indépendamment de lui, Sigmund (2) ont trouvé que les graines oléagineuses, broyées avec de l'eau, s'acidifiaient graduellement, ce qu'ils ont attribué à la formation d'acides gras libres. Les auteurs en ont conclu à l'existence d'un ferment dédoublant les corps gras dans les graines.

Les conclusions de Green et Sigmund sont bien loin d'être inattaquables. Mais même en admettant que l'hypothèse soit juste, il est surprenant que l'effet lypolytique observé soit relativement minime. Suivant Green on pourrait expliquer ce fait en admettant que l'acide qui prend naissance dans le dédoublement du corps gras empêche la saponification ultérieure. En se basant sur ses observations, Green avance la thèse que la présence de petite quantité d'acide gras libre retarde ou empêche complètement l'action lypolytique.

Si cette manière de voir était juste, on se trouverait en présence d'une énigme téléologique, car on s'expliquerait mal qu'un ferment destiné à produire des substances acides fut paralysé ou même détruit par une petite quantité d'acide.

L'étude plus approfondie de ce sujet a montré que cette assertion, comme tant d'autres venant des mêmes auteurs, demande à être corrigée.

Lorsqu'on opère exactement dans les conditions indiquées par Sigmund, c'est-à-dire lorsqu'on broie les graines réduites en poudre avec de l'eau et qu'on abandonne le mélange à lui-même pendant 24 heures à 40° environ, on constate effectivement, au bout de ce laps de temps, par le titrage du mélange l'apparition d'une légère acidité (3).

Expérience N° 1. — 5 grammes de graine de ricin ont été broyés avec 10 grammes d'une solution à 1 % d'hydrate de chloral, et le mélange a été abandonné à lui-même à 35°.

Acidité au début exprimée en acide oléique	2,6 %
» au bout de 24 heures	4,8 »

Mais si l'on abandonne le mélange à lui-même non pas pendant 24 heures, mais pendant *quelques* jours, on observe, au bout d'un certain temps, une augmentation subite et rapide de l'acidité. Ce « saut » de l'acidité se produit plus ou moins rapidement suivant la température à laquelle on opère : à la température de 35 à 40°, il se manifeste au bout de deux à trois jours ; à la température de 15 à 20°, au bout de quatre à six jours.

Expérience N° 2. — 5 grammes de graine de ricin et 5 grammes d'une solution à 1 % de chloral hydraté ont été broyés ensemble et abandonnés à 16°.

Trouvé :	Au début	Après 2 jours	Après 4 jours	Après 6 jours	Après 8 jours
Acide ricinoléique.	1 %	3 %	52 %	57 %	59 %

Expérience N° 3. — 5 grammes de ricin, 10 grammes d'une solution à 1 % de chloral hydraté. Température : 35°.

Trouvé :	Au début	Au bout de 1 jour	Au bout de 2 jours	Au bout de 3 jours	Au bout de 4 jours
Acide ricinoléique	3 %	5 %	58 %	85 %	95 %

Nous avons tout d'abord cherché à nous rendre compte de la signification de ce phénomène. La supposition qu'il s'agissait ici d'une intervention de microorganismes était inadmissible, car tous les essais ont été faits en présence de chloral hydraté et étaient, comme l'ont montré les expériences d'ensemencement, complètement stériles (4). Nous avons fini par nous convaincre que *la cause du « saut » de l'acidité résidait dans le fait que le dédoublement intense des corps gras ne se produisait que lorsqu'il y avait déjà une quantité suffisante d'acide libre.*

Contrairement à ce qu'affirment Green et Sigmund, nous avons donc établi que la présence d'acide libre, loin d'être un obstacle, était une condition nécessaire du dédoublement intense des corps gras. Dès lors, la voie à suivre dans nos recherches était tout indiquée.

(1) *Proc. Royal Soc.*, t. XLVIII, p. 370 (1890).
(2) *Monatsheft f. Chemie*, t. II, p. 272 (1890).
(3) Les titrages ont été effectués en solution alcoolique ou éthéro-alcoolique par la soude aqueuse décinormale avec la phénolphtaléine comme indicateur et les résultats ont été exprimés en indices de saponification qui ont été déterminés pour chaque corps gras d'après les méthodes connues.
Les titrages donnent des nombres plutôt au dessous qu'au-dessus de la vérité.
(4) L'hydrate de chloral s'est trouvé être le désinfectant le plus approprié. Le thymol et l'eau chloroformée ne donnent pas de résultats sûrs.

Nous avons ajouté aux essais *dès le début* une certaine quantité d'acide libre ou d'un sel acide et, de cette manière, nous avons pu obtenir presque immédiatement un dédoublement très prononcé des corps gras.

Expérience N° 4. — 5 grammes de graine de ricin ont été broyés avec 10 grammes d'eau contenant 0,2 gr. d'acide acétique et 0,1 gr. de chloral hydraté. Au bout de 24 heures, le 58 °/₀ de l'huile contenue dans le ricin a été dédoublé.

Nous croyons nécessaire de donner ici quelques expériences de contrôle qui montrent que la production d'acide libre n'est due ni à la décomposition du chloral hydraté, ni à un dédoublement spontané des corps gras sous l'action de l'eau, de l'air, de la lumière ou de l'acide étendu, même dans le cas où le corps gras se trouve à l'état émulsionné.

Expérience N° 5. — 5 grammes d'huile de ricin ont été agités avec 10 grammes d'eau chloroformée et le mélange a été abandonné à lui-même à la température de 32 à 40°.

Pour neutraliser le mélange il a fallu employer :

Au début : 0,05 cc. *n* — NaOH ; au bout de 48 heures : 0,05 cc. *n* — NaOH ; au bout de 60 heures : 0,04 cc. *n* — NaOH.

Expérience N° 6. — 5 grammes d'huile de ricin ont été agités avec 5 grammes d'acide acétique (2 °/₀) et de chloral (1 °/₀).

Le titrage a donné au début : 1 °/₀, au bout de quatre jours, 1,8 °/₀ d'acide ricinoléique.

Expérience N° 7. — 10 grammes d'une solution à 1 °/₀ de chloral hydraté ont été abandonnés à eux-mêmes à la température de 35°.

Pour neutraliser la solution, il a fallu employer : au début, 0,02 cc. *n* — NaOH ; au bout de 24 heures, 0,02 cc. *n* — NaOH ; au bout de 48 heures, 0,02 cc. *n* — NaOH ; au bout de 72 heures, 0,02 cc. *n* — NaOH.

Expérience N° 8. — 1 gramme d'huile de ricin, 10 grammes d'une solution à 1 °/₀ de chloral hydraté ont été agités avec 5 grammes d'une solution à 2 °/₀ de gomme arabique. Il s'est formé une émulsion qui a été abandonnée à elle-même à la température de 32 à 40°. Pour neutraliser le mélange, il a fallu employer :

Au début, 0,07 cc. *n* — NaOH ; au bout de 48 heures, 0,12 cc. *n* — NaOH ; au bout de 72 heures, 0,11 cc. *n* — NaOH ; au bout de 96 heures, 0,08 cc. *n* — NaOH.

D'autres expériences ont démontré que la graine dégraissée ne se décompose pas sous l'action de l'eau ou de l'acide avec formation de produits acides.

Expérience N° 9. — 0,5 de graine dégraissée et 5 grammes d'une solution à 1 °/₀ de chloral hydraté ont été broyés ensemble et le mélange a été abandonné à lui-même à 15°.

Titrage. — Au début, 0,15 cc. *n* — NaOH ; après 24 heures, 0,25 cc. *n* — NaOH ; après 48 heures, 0,25 cc. *n* — NaOH ; après 72 heures, 0,25 cc *n* — NaOH.

Expérience N° 10. — 0,5 gr. de graine dégraissée ont été broyés avec 5 grammes d'une solution d'acide acétique (2 °/₀) et de chloral (1 °/₀), et le mélange a été abandonné à lui-même à 15°.

Titrage. — Au début, 2,0 cc. *n* — NaOH ; au bout de 24 heures, 2,25 cc. *n* — NaOH ; au bout de 48 heures, 2,35 cc. *n* — NaOH ; au bout de 72 heures, 2,3 cc. *n* — NaOH.

Si l'on compare les résultats des expériences N°ˢ 5 à 10 à ceux de l'expérience N° 4, on arrive nécessairement à la conclusion que la formation intense d'acide observée dans cette dernière expérience ne peut s'expliquer que par le dédoublement des corps gras de la graine, en présence d'eau et d'acide étendu, sous l'action d'une substance contenue dans la même graine.

Jusqu'à présent nous nous sommes bornés à démontrer le dédoublement des corps gras *contenus* dans la graine. Il s'agissait de déterminer, si le ferment de la graine était capable de dédoubler un corps gras *ajouté* à la graine. L'expérience a démontré que c'était le cas. Nous avons observé le phénomène du « saut » quand l'essai se faisait en l'absence d'acide et un dédoublement énergique et immédiat, lorsqu'on ajoutait à l'essai, dès le début, un acide libre ou un sel acide. Il importait peu que le corps gras ajouté fut de même nature que celui contenu dans la graine ou de nature différente.

Experience N° 11. — 5 grammes de graine de ricin ont été broyés avec 1,9 gr. d'huile de ricin et 10 grammes d'une solution d'acide acétique (2 °/₀) et de chloral hydraté (1 °/₀) et le mélange a été abandonné à lui-même.

Au bout de 24 heures, le dédoublement correspondait à 69 °/₀ d'huile de ricin. On a alors ajouté une nouvelle portion de 1,9 gr. d'huile. Après 24 heures le dédoublement a été de 75 °/₀. Après avoir de nouveau ajouté 1,9 gr. d'huile de ricin, nous avons trouvé, après 24 heures, un dédoublement correspondant à 93 °/₀ de l'huile employée.

Expérience N° 12 — 0,5 gr. de graine de ricin dégraissée ont été broyés avec 5 grammes d'huile de ricin et 5 grammes d'une solution à 1 °/₀ d'hydrate de chloral, et le mélange a été abandonné à lui-même.

Acide ricinolique trouvé :

Au début	Après 1 jour	Après 2 jours	Après 3 jours	Après 4 jours
2 °/₀	2 °/₀	3 °/₀	4 °/₀	5 °/₀

Après 5 jours	Après 6 jours	Après 7 jours	Après 8 jours
5 °/₀	6 °/₀	23 °/₀	100 °/₀

Expérience N° 13. — 0,5 gr. de graine de ricin dégraissée ont été broyés avec 5 grammes d'huile de ricin et 5 grammes d'une solution d'acide acétique (2 °/₀) et de chloral hydraté (1 °/₀).

Au bout de 18 heures, le 71 °/₀ de l'huile de ricin a été dédoublé. On a ajouté au mélange 5 grammes d'huile de ricin.

Au bout de 24 heures, le 71 °/₀ de l'huile a été dédoublé. On a ajouté de nouveau 5 grammes d'huile de ricin.

Au bout de 24 heures, le 69 % de l'huile a été dédoublé. On a ajouté encore 5 grammes d'huile. Dédoublé :

Après 1 jour	Après 6 jours	Après 7 jours
72 %	80 %	80 %

Expérience N° 14. — 16 grammes de graine de ricin ont été broyés avec 100 grammes d'huile de coton et 21,6 gr. d'une solution décinormale de bisulfate de soude.

Au bout de 24 heures, le 80 % de l'huile a été dédoublé.

Une expérience analogue avec une solution $n/20$ $NaSO^4H$ a donné au bout de 24 heures un dédoublement de 75 %.

Nous avons fait des essais avec la plupart des corps gras qui ont une importance industrielle, huile de ricin, huile d'olive, huile de sésame, huile de graine de coton, huile de lin, huile d'arachides, etc.

Expérience N° 15. — 5 grammes de graine de ricin, 6 grammes de corps gras et 4 grammes $n/10$ H^2SO^4 ont été broyés ensemble et le mélange a été abandonné à la température de 35° pendant 19 heures.

Corps gras employés	Acides gras trouvés	Corps gras employés	Acides gras trouvés
Suif	72 %	Huile de palmier.	87 %
Huile d'os	81 »	Huile de rave	87 »
Huile de coton.	84 »		

Expérience N° 16. — 5 grammes de graine de ricin ont été broyés avec 16,5 gr. d'huile de palmier, 8 grammes $n/10$ H^2SO^4 et 4 centimètres cubes d'eau.

Huile dédoublée après 20 heures. . . . . 76,6 %

Expérience N° 17. — 1,3 gr. de graine de ricin dégraissée ont été broyés avec 50 grammes d'huile et 10 grammes $n/10$ H^2SO^4 et le mélange a été abandonné à lui-même pendant 4 jours à la température ordinaire.

Huile employée	Acides gras trouvés
Arachides.	100 %
Rave	100 »
Pavot	100 »

Expérience N° 18. — 5 grammes de graine de ricin dégraissée ont été broyés avec 50 grammes de corps gras et 10 grammes $n/10$ H^2SO^4 et le mélange a été abandonné à lui-même pendant 24 heures.

Corps gras employés	Acides gras trouvés	Corps gras employés	Acides gras trouvés
Huile de lin.	83 %	Huile ne césame	85 %
Huile de poisson I	76 »	Huile d'amandes	90 »
Huile de poisson II	84 »	Beurre de cacao	92 »
Huile d'olive	86 »		

Expérience N° 19. — 7,5 gr. de graine de ricin dégraissée ont été broyés avec 75 grammes d'huile de palmier et 15 grammes $n/10$ H^2SO^4.

Huile dédoublée : Au bout de 6 heures. . . . . 77 %
» » 22 » . . . . 96 »

Il résulte de ces expériences que tous les corps mentionnés se laissent dédoubler sans difficulté par la graine de ricin. Mais, pour obtenir des résultats satisfaisants, il est nécessaire de remplir exactement certaines conditions d'expérience.

I. — Propriétés de la graine.

Il paraît que toutes les graines végétales ne possèdent pas au même degré le pouvoir de dédoubler les corps gras. Quelques expériences d'orientation nous ont montré, en effet, que la graine des *euphorobiacées* et notamment celle du genre *ricinus* dépassait de beaucoup, à ce point de vue, toutes les autres graines. C'est pour cette raison que nous avons employé pour presque toutes nos expériences *la graine de ricin*, d'autant plus que l'obtention facile et le peu de valeur des tourteaux de ricin permettaient d'utiliser *industriellement* nos observations. La graine avait la composition suivante :

Huile de ricin. . 47 à 51 % Cosses . . 28 % Tourteau. . 21 à 25 %

L'expérience a démontré qu'il convenait d'employer la graine à l'état décortiqué et dégraissé. Les cosses n'exercent notamment aucune influence sur le dédoublement des corps gras. L'huile de ricin n'a non plus d'action par elle-même, mais l'acide ricinolique auquel elle donne naissance peut souiller le produit final. L'huile de ricin peut être éliminée soit par pression à froid, soit par extraction à froid. Aucune de ces opérations ne nuit à l'enzyme saponifiant. L'extraction à l'éther ou au sulfure de carbone, par exemple, n'a aucune influence sur le dédoublement des corps gras par l'enzyme contenue dans la graine.

Expérience N° 20. — 1,5 gr. de graine de ricin dégraissée par extraction à l'éther, 75 grammes d'huile de coton, 15 grammes $n/10$ H^2SO^4.

Huile dédoublée après 44 heures. . . . . 82 %

Expérience N° 21. — 5 grammes de graine de ricin dégraissée par le sulfure de carbone, 100 grammes d'huile de coton, 10 grammes $n/10$ H^2SO^4.

Huile dédoublée après 44 heures. . . . . 87 %

L'enzyme est par contre attaquée par l'eau, les solutions salines, la glycérine, etc.

Si l'on broie, par exemple, la graine avec de l'eau et qu'on évapore celle-ci à la température de 30 à 35°, le pouvoir dédoublant de l'enzyme est manifestement affaibli.

Expérience N° 22. — La graine de ricin décortiquée a été broyée avec de l'eau et celle-ci a été évaporée à 35°.

2 grammes de graine ainsi traitée ont été broyés avec 25 grammes d'huile de coton et 5 grammes $n/10$ H^2SO^4.

Huile dédoublée après 24 heures. . . . . 59 %

C'est peut-être à cette cause qu'il faut attribuer le fait que la graine qui a servi une ou plusieurs fois au dédoublement de corps gras n'est que très peu active.

Expérience N° 23. — 7,5 gr. de graine dégraissée, 75 grammes d'huile de coton, 15 grammes $n/10$ H^2SO^4.

Huile dédoublée après 24 heures. . . . . 79 %

Le produit de la réaction a été fondu et l'acide oléique (62 grammes) a été décanté. A la place de celui-ci, on a ajouté même poids d'huile de coton fraîche et 12,4 gr. $n/10$ H^2SO^4.

Huile dédoublée après 24 heures. . . . . 69 %

Le produit a de nouveau été fondu à 35° et l'acide gras décanté a été remplacé par son poids (68 grammes) d'huile de coton et 6,8 gr. $n/10$ H^2SO^4.

Huile dédoublée après 24 heures. . . . . 27 %

Bien entendu, la graine doit être finement pulvérisée. Mais il faut faire attention à ce que pendant cette opération la graine ne s'échauffe pas trop, ce qui serait funeste à l'enzyme. Une dessication prolongée de la graine à 100° affaiblit considérablement l'enzyme.

Expérience N° 24. — La graine décortiquée et contenant son huile a été chauffée à l'état sec à 100° pendant 18 heures.

5 grammes de cette graine ont été broyés avec 100 grammes d'huile de coton et 20 grammes $n/10$ H^2SO^4.

Huile dédoublée après 24 heures. . . . . 52 %

5 grammes de la même graine chauffée à 100° pendant 96 heures ont été broyés avec l'huile de coton et l'acide sulfurique décinormal.

Huile dédoublée après 24 heures. . . . . 33 %

Green et Sigmund attachent une importance capitale au fait que, pour dédoubler les corps gras, la graine doit avoir subi la germination. Green va même jusqu'à affirmer que la graine au repos ne contient pas d'enzyme dédoublant la graine. Nous n'avons pu confirmer cette assertion, ayant trouvé que la graine au repos et la graine germée possédaient à peu près le même pouvoir dédoublant.

La graine germée, comme la graine au repos, ne montre le « saut » du dédoublement qu'après quelques jours, si on n'ajoute pas, dès le début, d'acide au mélange.

Expérience N° 25. — 0,5 gr. de graine dégraissée et germée ont été broyés avec les mélanges suivants :

	Huile dédoublée	
	Après 1 jour	Après 2 jours
1. 5 grammes d'huile de ricin, 5 grammes d'une solution d'acide acétique (2 %) et de chloral (1)	91 %	93 %
2. 10 grammes d'huile de ricin, 10 grammes d'une solution acide	84 »	88 »
3. 15 » » » , 15 » » »	68 »	82 »
4. 20 » » » , 20 » » »	69 »	78 »
5. 25 » » » , 25 » » »	62 »	73 »
6. 50 » » » , 50 » » »	74 »	57 »

Expérience N° 26. — 0,5 gr. de graine de ricin germée et dégraissée ont été broyés avec 5 grammes d'huile de ricin et 5 grammes d'une solution à 1 % de chloral hydraté.

Acide ricinolique trouvé :

Au début	Après 2 heures	Après 1 jour	Après 2 jours	Après 3 jours	Après 4 jours
3 %	4 %	4 %	6 %	7 %	25 %

Après 5 jours	Après 6 jours	Après 7 jours	Après 8 jours
65 %	79 %	96 %	96 %

A côté de la *qualité* de la graine employée, la *quantité* joue un grand rôle dans le dédoublement des corps gras. En thèse générale, plus la quantité de graine est grande, plus le dédoublement est rapide. Toutefois, l'intensité de l'action n'est nullement proportionnelle à la quantité de graine, car de petites quantités de graine agissent d'une manière relativement plus énergique que de grandes. La quantité peut jusqu'à un certain point être remplacée par la durée de l'action.

Expérience N° 27. — 0,5 gr. de graine dégraissée et :

	Proportion de graine par rapport à l'huile	Huile dédoublée	
		Après 1 jour	Après 2 jours
1. 5 grammes de ricin, 5 grammes d'une solution d'acide acétique (2 %) et de chloral hydraté (1 %)	10 %	89 %	92 %
2. 10 grammes d'huile de ricin, 10 grammes de solution acide. .	5 »	81 »	86 »
3. 15 » » » , 15 » » » . .	3,3 %	77 »	87 »
4. 20 » » » , 20 » » » . .	2,5 »	71 »	80 »
5. 25 » » » , 25 » » » . .	2,0 »	60 »	74 »
6. 50 » » » , 50 » » » . .	1,0 »	49 »	49 »

Expérience N° 28. — 10 grammes d'huile de ricin, 10 grammes d'une solution d'acide acétique (2 %) et de chloral hydraté (1 %) et 0,2 gr. de graine dégraissée, soit 2 %.

Huile dédoublée après :

1 jour	2 jours	3 jours	4 jours	5 jours	6 jours	7 jours	10 jours
55 %	64 %	70 %	70 %	78 %	79 %	79 %	79 %

II. — Propriétés des corps gras a dédoubler.

Ainsi qu'il a été mentionné plus haut, nous avons pu dédoubler par notre méthode tous les corps gras qui ont quelque importance industrielle. Toutefois, le dédoublement ne s'est pas fait dans chaque cas avec la même facilité et la même intensité. C'est ainsi que l'huile de noix de coco et l'huile de noyaux de palmier ont été plus difficiles à dédoubler que l'huile de palmier ou l'huile de cotonnier, par exemple. Le beurre s'est surtout montré récalcitrant à nos essais de dédoublement.

Expérience N° 29. — 20 grammes de beurre ont été broyés avec 1 gramme de graine de ricin dégraissée et 4 grammes $n/10$ H^2SO^4.

Dédoublement après 24 heures . . . . 67 %

Nous avons pensé que le glycéride des acides gras inférieurs contenus dans le beurre pourrait avoir échappé au dédoublement par notre ferment ou s'être opposé à ce dédoublement. Nous avons donc fait des expériences avec des glycérides chimiquement purs. A titre d'exemple, nous avons pris la triacétine, la tributyrine et la trioléine que nous avons soumises à l'action de l'enzyme dédoublant les corps gras. Ces expériences ont démontré que notre supposition était exacte, à savoir : que le dédoublement des éthers augmentait avec le poids moléculaire des acides gras. Tandis que la triacétine ne subissait qu'un dédoublement faible sous l'influence de l'enzyme de la graine de ricin, la formation d'acide dans le cas de la tributyrine était considérablement plus accentuée ; mais c'est la trioléine qui a donné le dédoublement le plus énergique.

Expérience N° 30. — 0,5 gr. de graine de ricin dégraissée, 10 grammes de triglycéride, 2 grammes $n/10$ H^2SO^4.

Triglycéride employé	Dédoublement après 24 heures
Triacétine	0,4 %
Tributyrine	9,5 »
Trioléine	50,6 »

Expérience N° 31. — 0,5 gr. de graine de ricin dégraissée ont été broyés avec 25 grammes de trioléine et 5 grammes d'une solution à 1 % de chloral hydraté (sans acide).

Ether dédoublé :

Au début	Après 1 jour	Après 2 jours	Après 3 jours	Après 6 jours	Après 7 jours	Après 8 jours
2 %	2 %	3 %	3 %	72 %	79 %	83 %

Comme pour les corps gras naturels, le « saut » du dédoublement ne se produit, en l'absence d'acide, qu'après quelques jours.

On pourrait croire que le dédoublement très faible de la triacétine est dû à ce que l'acide acétique formé retarde l'action du ferment. L'expérience montre cependant qu'il n'en est rien. L'acide acétique ne se montre nuisible au ferment que lorsqu'il se trouve à la concentration de 12 % (expérience n° 39). Comme dans l'expérience avec la triacétine (n° 30), l'acidité à la fin de l'expérience ne dépassait pas 1,5 %, ce n'est pas dans la présence d'acide acétique que réside la cause du peu d'action du ferment sur la triacétine. Il faut plutôt admettre que celui-ci n'est pas à même de rompre la combinaison entre l'acide acétique, qui est un acide relativement fort et la glycérine, tandis que les éthers des acides plus faibles, comme par exemple la trioléine, se laissent dédoubler plus facilement par le ferment. La série suivante d'expériences vient à l'appui de cette manière de voir.

Expérience N° 32. — 0,5 gr. de graine dégraissée, 5 grammes d'éther, 5 grammes d'une solution à 1 % de chloral hydraté.

Ether employé	Soude caustique normale employée pour neutraliser le mélange		
	Après 1 jour	Après 2 jours	Après 3 jours
Acétate d'éthyle	0,65 c. c.	0,75 c. c.	0,75 c. c.
Acétate d'isobutyle	1,30 »	1,45 »	1,35 »
Acétate d'amyle	0,70 »	0,75 »	0,90 »
Sulfate d'éthyle	1,60 »	2,55 »	3,60 »
Nitrate d'amyle	0,20 »	0,20 »	0,25 »
Benzoate de benzyle	0,40 »	0,25 »	0,30 »

Expérience N° 33. — 0,5 gr. de graine de ricin, 5 grammes d'une solution d'acide acétique (2 %) et de chloral hydraté (1 %).

Ether employé	Soude caustique normale employée pour neutraliser le mélange		
	Après 1 jour	Après 2 jours	Après 3 jours
Acétate d'éthyle	0,28 c. c.	0,40 c. c.	0,45 c. c.
Acétate d'isobutyle	0,60 »	0,70 »	0,70 »
Acétate d'amyle	0,10 »	0,25 »	0,35 »
Sulfate d'éthyle	1,60 »	2,70 »	3,55 »
Nitrate d'amyle	0,70 »	0,80 »	0,80 »
Benzoate de benzyle	0,65 »	0,75 »	0,80 »

Expérience N° 34. — 20 grammes d'éther oléométhylique (parfaitement neutre), 3 grammes de graine dégraissée, 6 grammes $n/10$ H^2SO^4.

Ether dédoublé après 40 heures . . . . 20 %

Le dédoublement relativement faible de cet éther s'explique par le fait que l'alcool méthylique résultant du dédoublement retarde l'action du ferment.

Expérience N° 35. — 3 grammes de graine de ricin dégraissée, 30 grammes d'huile de cotonnier, alcool méthylique, acide sulfurique décinormal.

6 grammes d'alcool méthylique (10 %). Huile dédoublée après 24 heures . . . . 74 %
8 » » » (25 %). » » » 24 » . . . . 47 »
12 » » » (50 %). » » » 24 » . . . . 1 »

III. — Conditions de l'expérience.

En dehors du traitement approprié de la graine de ricin et du choix judicieux du triglycéride à dédoubler, les conditions suivantes sont nécessaires pour la réussite de l'expérience.

1° *La présence d'une certaine quantité d'eau est de rigueur.* — Pour obtenir de bons rendements, il faut employer au moins trois fois la quantité théorique d'eau. L'emploi de quantités plus grandes ne présente pas d'avantage ni d'inconvénient.

Expérience N° 36. — 5 grammes de graine de ricin, 6,5 gr. d'huile de ricin, eau en quantités variables, acide acétique, chloral.

Eau ajoutée	Huile dédoublée après		
	3 heures	18 heures	42 heures
2 grammes	68 %	74 %	74 %
4 »	74 »	80 »	84 »
6 »	75 »	84 »	86 »
8 »	76 »	87 »	85 »
10 »	76 »	86 »	86 »

2° Ainsi qu'il a été mentionné plus haut, *la présence d'un acide ou d'un sel acide est nécessaire*. En ce qui concerne la nature de l'acide, nos expériences ont démontré qu'on peut employer à peu près indifféremment l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide acétique, le bisulfite de soude et probablement nombre d'autres substances à réaction acide. L'optimum de concentration est situé pour tous ces acides et sels acides entre $n/10$ et $n/3$.

On peut aussi employer des acides insolubles dans l'eau ; mais les quantités à ajouter doivent être très grandes.

Expérience N° 37. — 25 grammes d'huile de cotonnier ont été broyés avec 25 grammes d'acide oléique retiré de la même huile, 6 grammes d'eau et 3 grammes de graine de ricin dégraissée.

Huile dédoublée : Après 24 heures. . . 65,1 % Après 48 heures. . . 71,0 %

Expérience N° 38. — 5 grammes de graine de ricin, 6,5 gr. d'huile de ricin, 4 grammes d'acide acétique.

Concentration de l'acide acétique	Huile dédoublée après				
	1 heure	2 heures	3 heures	4 heures	24 heures
0,6 %	52 %	65 %	70 %	72 %	80 %
2,4 »	65 »	86 »	84 »	84 »	91 »

Expérience N° 39. — 3 grammes de graine de ricin dégraissée, 30 grammes d'huile de cotonnier, 6 grammes d'acide acétique.

Concentration de l'acide acétique	Dédoublement après 24 heures	Concentration de l'acide acétique	Dédoublement après 24 heures
0,6 % = n/10	89 %	9 % = 3/2 n	84 %
2 » = n/3.	88 »	12 » = 2/1 n	61 »
4 » = 2/3 n	87 »	18 » = 3/1 n	9 »
6 » = n/1	86 »		

Expérience N° 40. — 3 grammes de graine de ricin dégraissée, 30 grammes d'huile de cotonnier, 6 grammes d'acide.

Nature et concentration de l'acide	Dédoublement après 18 heures	Nature et concentration de l'acide	Dédoublement après 18 heures
n/50 H^2SO^4	25 %	n/2 H^2SO^4	13 %
n/20 »	80 »	n/10 H^3PO^4	72 »
n/10 »	86 »	n/5 »	89 »
2 n/15 »	84 »	n/1 »	35 »
n/5 »	86 »		

En ce qui concerne la raison pour laquelle la présence d'un acide ou d'un sel acide est nécessaire pour la réussite de la réaction, nous ne pouvons dire rien de précis. On pourrait supposer que l'acide transforme en ferment actif un zymogène ou proferment hypothétique contenu dans la graine. Mais l'expérience montre qu'il n'en est rien. Car si l'on traite la graine pendant un espace de temps assez prolongé par un acide, l'enzyme *dédoublant* ne subit aucune modification appréciable. En milieu neutre il ne dédouble pas les corps gras plus qu'avant le traitement de la graine par l'acide et il ne manifeste son activité que lorsqu'on opère en milieu acide.

Expérience N° 41. — De la graine de ricin décortiquée a été traitée pendant 24 heures par un solution d'acide acétique (2 %) et de chloral hydraté (1 %). Le mélange a ensuite été épuisé par l'éther pour éliminer l'acide acétique, l'acide oléique et l'eau.

0,5 gr. de graine ainsi traitée ont été broyés avec 5 grammes d'huile de ricin et, dans l'essai A, avec 5 grammes d'une solution à 1 % de chloral, dans l'essai B, avec 5 grammes d'une solution d'acide acétique (2 %) et de chloral hydraté (1 %.

	Essai A	Essai B
Après 24 heures.	4 % d'acide ricinolique.	59 % d'acide ricinolique
» 48 »	5 » » » .	71 » » »

3° *L'huile à dédoubler doit être préalablement bien émulsionnée.* — Lorsqu'on broie de la graine oléagineuse avec de l'eau, on obtient une émulsion durable. (La préparation du lait d'amandes officinal est basée sur cette observation.) Il en résulte que lorsqu'il s'agit de dédoubler les corps gras contenus dans la graine même, il suffit de la broyer avec de l'eau acidulée. L'émulsion se fait dans ce cas sans le concours d'un agent émulsionnant. Nous avons constaté qu'une émulsion presque aussi durable pouvait être obtenue en ajoutant à la graine broyée de nouvelles quantités de corps gras. Le pouvoir émulsionnant de la graine est tellement grand, que 1 partie de celle-ci suffit pour amener à l'état d'une émulsion durable 100 parties de corps gras. La graine préalablement dégraissée se comporte sous ce rapport exactement comme la graine contenant des corps gras.

Une bonne émulsion est la condition *sine qua non* du dédoublement des corps gras. Si l'on broie la graine avec l'eau et qu'on y ajoute ensuite le corps gras à dédoubler, l'émulsion ne se fait pas bien et, comme conséquence, le dédoublement est peu satisfaisant.

Expérience N° 42. — 0,5 gr. de graine de ricin dégraissée ont été broyés avec 5 grammes d'une solution d'acide acétique (2 %) et de chloral hydraté (1 %) et l'émulsion obtenue a été additionnée de 5 grammes d'huile de ricin.

Dédoublement : au début, 1 % ; après 24 heures, 10 % ; après 48 heures, 42 %.

L'émulsion et le dédoublement ne sont satisfaisants que lorsqu'on broie d'abord intimement la graisse et le corps gras et qu'on y ajoute l'eau acidulée.

4° *Le dédoublement des corps gras exige une température appropriée.* — Comme pour les dédouble-

ments effectués par d'autres enzymes, une température modérément élevée est plus favorable qu'une basse température.

Nous avons déjà mentionné plus haut que le « saut » du dédoublement se produisait plus vite à une température élevée. L'influence de la température est aussi appréciable dans les mélanges préalablement acidifiés et dans lesquels le dédoublement est énergique dès le début.

Expérience N° 43. — 20 grammes de graine de ricin, 100 grammes de suif, 22 grammes H^2SO^4 $n/10$.

Dédoublement après 24 heures : A 15°. . . 75 % A 35°. . . 84 %

Il n'en résulte pas cependant que tous les corps gras doivent être traités par l'enzyme dédoublant à des températures élevées. Certains corps gras, notamment les corps gras liquides, ont peu de tendance à former des émulsions durables à des températures un peu élevées. On observe dans ces cas une séparation graduelle de l'émulsion en deux couches : la graine et l'eau acidulée gagnent le fond, tandis que le corps gras nage à la surface. Il convient alors — à moins d'agiter constamment le mélange — d'opérer le dédoublement à la température de 15 à 20°.

Les corps gras solides exigent naturellement des températures plus élevées. Mais nous avons observé que le dédoublement des corps gras se continuait assez énergiquement, même après que le mélange fût devenu solide, par suite de mise en liberté d'acide stéarique.

Il va de soi que des températures trop élevées doivent être évitées soigneusement. On ne dépassera pas 40°, car la température de 50° semble retarder le dédoublement.

Expérience N° 44. — 5 grammes de graine de ricin ont été broyés avec 10 grammes d'une solution à 1 % de chloral hydraté et le mélange a été abandonné à lui même à la température de 50°.

Acidité : Au début, 4 % ; après 3 heures, 5 % ; après 1 jour, 12 % ; après 2 jours, 13 % ; après 3 jours, 15 %.

La température de 100° arrête immédiatement le phénomène.

Expérience N° 45. — 0,5 gr. de graine de ricin dégraissée ont été broyés avec 5 grammes d'huile de ricin et 5 grammes d'une solution d'acide acétique (2 %) et de chloral hydraté (1 %) et le mélange a été chauffé pendant 5 minutes à 100°.

Acidité : Au début, 1 % ; après 24 heures, 1 % ; après 48 heures, 1 %.

5° *Un certain laps de temps est nécessaire pour compléter le dédoublement.* — Comme c'est le cas pour les autres ferments non figurés, l'action du ferment dédoublant les corps gras se produit très rapidement et d'une manière très intense. Peu à peu le dédoublement diminue d'intensité, mais même au bout de quelques jours, on trouve une augmentation lente et constante de l'acidité.

Expérience N° 46. — 5 grammes de graine de ricin, 6,5 gr. d'huile de ricin, 4 grammes H^2SO^4 $n/10$.

Huile dédoublée :

Après 15 minutes	Après 30 minutes	Après 48 minutes	Après 60 minutes	Après 1 h. 1/2
12 %	20 %	30 %	33 %	41 %

Après 24 h. 1/2	Après 34 h. 1/2	Après 54 h. 1/2	Après 27 heures
54 %	59 %	68 %	81 %

6° *L'absence de substances nuisibles est d'une importance capitale.* — L'alcool, les alcalis, les savons, l'aldéhyde formique, le fluorure de sodium, le sublimé corrosif, se comportent comme des poisons avec le ferment dédoublant des corps gras.

Expérience N° 47. — 5 grammes de graine de ricin ont été broyés avec 5 grammes d'une solution à 0,5 d'aldéhyde formique.

Acidité : Au début, 1 % Après 2 jours, 2 % Après 3 jours, 3 % Après 4 jours, 3 %
Après 5 jours, 4 % Après 9 jours, 4 % Après 11 jours, 4 %

Expérience N° 48. — 3 grammes de graine de ricin ont été broyés avec 30 grammes d'huile de coton et de l'acide sulfurique normal en solution alcoolique, et le mélange a été titré au bout de 24 heures.

Quantité et concentration de l'alcool	Huile dédoublée
6 grammes à 10 %	79 %
8 » à 25 »	64 »
12 » à 50 »	1 »

Expérience N° 49. — 5 grammes de graine de ricin dégraissée est broyée avec 50 grammes d'huile de cotonnier, 10 grammes $n/10$ H^2SO^4 et 0,1 gr. de fluorure de sodium.

Huile dédoublée : Après 24 heures. . . 40 % Après 48 heures. . . 62 %

Expérience N° 50. — 5 grammes de ricin, 5 grammes d'huile de cotonnier, 10 grammes H^2SO^4 $n/10$ et 0,1 gr de sublimé corrosif.

Huile dédoublée après 24 heures. . . . . 1,5 %

La présence de certains sels inorganiques — en quantités modérées — n'exerce pas d'action sur le dédoublement.

Expérience N° 51. — 5 grammes de graine de ricin dégraissée ont été broyés avec 50 grammes d'huile de cotonnier, 10 grammes H^2SO^4 $n/10$ et 0,1 gr. de divers sels inorganiques, et le mélange a été titré au bout de 24 heures.

Nature du sel	Huile dédoublée	Nature du sel	Huile dédoublée
Sulfate de fer	85 %	Sulfate de magnésie	86 %
Chlorure de sodium	83 »	Sulfate d'ammoniaque	86 »
Sulfate de soude	83 »	Persulfate d'ammoniaque	86 »
Sulfate de manganèse	85 »	En l'absence de sels	85 »

La nature de l'eau employée semble aussi être sans influence sur le dédoublement.

Si nous cherchons à nous rendre compte de l'importance que les processus examinés peuvent avoir pour la vie de la plante, nous ne trouvons rien de bien précis. L'hypothèse avancée par Green et Sigmund, à savoir : que l'enzyme en question serait un ferment digestif qui dédouble les réserves oléagineuses en des composés solubles et dialysables (savons, glycérine), ne manque pas d'être plausible. Toutefois, le ferment n'est pas capable, *à lui seul*, de dédoubler les corps gras ; il lui faut le concours d'un acide. Or, ainsi que l'on sait depuis longtemps, la graine en germination donne naissance à des quantités notables d'acide. On peut donc supposer que la plante ne dédouble les corps gras par l'action combinée du ferment et d'un acide que lorsqu'elle a besoin d'utiliser les réserves oléagineuses pour nourrir l'embryon. S'il en est ainsi, le procédé de dédoublement que nous venons de décrire, serait analogue aux processus naturels qui s'accomplissent lors de la germination. Bien entendu, tout ceci n'est qu'une hypothèse qu'il est, pour le moment, difficile de vérifier.

Si la signification physiologique des faits que nous étudions ne nous apparaît pas clairement, leur importance industrielle ne fait pas de doute (1). On sait que le dédoublement des corps qui, pendant longtemps, n'intéressait que l'industrie de la stéarine, a acquis depuis un certain temps, une grande importance dans la fabrication du savon. Il est certainement très rationnel de dédoubler les corps gras avant la saponification, de récupérer la glycérine et de faire agir les acides gras obtenus sur le carbonate de soude ou de potasse, au lieu des alcalis caustiques qui sont d'un coût relativement beaucoup plus élevé. Mais la réalisation de cette idée s'est toujours heurtée à des difficultés, les méthodes usuelles de dédoublement de corps gras étant très coûteuses en même temps que peu rationnelles. Peu rationnelles, parce que le dédoublement à l'autoclave ou par l'acide sulfurique ne va pas sans une forte attaque des corps gras, qui fournissent alors des acides gras très colorés et souillés d'impuretés. Ceux-ci doivent, en conséquence, être soumis avant d'être utilisés, à une distillation qui entraîne à des frais et à des pertes.

Vis-à-vis de ces méthodes, notre procédé a des avantages incontestables. Il est très peu coûteux, parce que, à côté de l'eau et d'un peu d'acide étendu, nous utilisons, comme réactif principal, des tourteaux de ricin qui n'ont aucune valeur. Il ne donne pas lieu à une consommation tant soit peu considérable de houille, car le procédé est effectué tout au plus à la température de 40°. Il n'est pas question d'appareils compliqués, puisque le dédoublement peut être opéré dans n'importe quelle chaudière ouverte.

Ce qui est encore plus important au point de vue industriel, c'est la qualité des produits que fournit notre procédé. Il est évident *a priori*, qu'un procédé qui traite la matière première avec tant de soin, qui évite anxieusement toute température élevée, tout acide concentré, doit nécessairement fournir des produits d'une grande pureté. Et, comme l'a montré l'expérience, c'est effectivement le cas. Les acides gras obtenus par notre procédé sont d'une qualité hors pair en ce qui concerne l'odeur, la couleur et la saponification.

Lorsqu'il s'agit de corps gras solides, les acides obtenus sont cristallins et peuvent immédiatement être séparés par pression à froid en acide stéarique et acide oléique. Le premier est, sans aucune purification ultérieure, parfaitement blanc ; l'oléine est beaucoup plus claire que les produits du commerce usuels, et sa couleur est à peu près celle du corps gras employé. S'il y a des corps gras qui ont échappé au dédoublement, ce sont toujours les éthers des acides gras *inférieurs*, qui restent liquides. Lorsqu'on soumet à la pression le produit de la réaction, ces corps gras neutres passent dans l' « oléine », tandis que la « stéarine » est, comme l'exige l'industrie des bougies, absolument exempte de corps gras neutres.

Lorsqu'on dédouble par notre procédé des corps gras liquides, on voit se déposer, par un léger refroidissement, la « stéarine » à l'état parfaitement blanc et cristallisé. Les produits de dédoublement liquides se laissent très facilement décanter.

La glycérine s'obtient par notre procédé directement à l'état concentré (40 à 50 %) et renferme comme impuretés, à côtés des sels provenant de la plante, des quantités modérées de matières albuminoïdes, pour la plupart, des albumines et des peptones. Un traitement au noir animal suffit pour éliminer les peptones.

Contribution à l'étude du dédoublement fermentatif des corps gras

Par MM. **Karl Braun** et **Emile Behrendt**

(*Berichte der neutschen Chemischen Gesellschaft*, t. XXXVI, p. 1142.)

Sur le rôle des acides gras libres dans le dédoublement fermentatif des graisses et des huiles, nous trouvons dans la bibliographie deux indications contradictoires. Tandis que Green (2) et Sigmund (3) affirment que l'acidité libre empêche le dédoublement des corps gras, Connstein, Mayer et Wartenberg (4) ont démontré par de nombreuses expériences de dédoublement au moyen de ricin, que non seulement l'acidité formée est favorable au dédoublement, mais encore que l'addition de petites quantités d'un acide organique détermine l'hydrolyse d'une nouvelle quantité de corps gras.

(1) Notre procédé a été breveté dans tous les pays civilisés.
(2) *Proc. Royal Soc.*, t XLVIII, p. 370.
(3) *Monatshefte für Chemie*, t. II, p. 272. — *Sitzungsber. Akad. Wissensch. Wien.*, juillet 1891, t. C, division I.
(4) Voir le précédent mémoire.

Le fait que les auteurs, qui viennent d'être nommés, ont employé la graine de ricin pour leurs expériences de dédoublement, nous a suggéré l'idée d'instituer des expériences analogues avec l'*abrine* qui, au point de vue physiologique se rapproche beaucoup du ricin. Nous avons aussi fait quelques expériences avec l'*émulsine* et le glucoside de l'*Arcto staphylos uvæ ursi*, l'arbutine.

Tout d'abord, nous avons répété et confirmé les expériences de Connstein, Mayer et Wartenberg. 15 centimètres cubes d'huile de ricin [1] ont été additionnés de 10 centimètres cubes d'une solution à 1 °/₀ de chloral hydraté et, après avoir traité le mélange par 2,5 gr. de graine de ricin finement pulvérisée, nous avons aussitôt déterminé l'acidité [2]. Dans une autre série d'expériences, nous avons neutralisé exactement par la soude caustique, l'acide en présence.

Voici les résultats obtenus :

	Série I (température : 15°)	*Série* II (température : 15°)
	Soude employé pour neutraliser le mélange	
Au début.	0,3 c. c.	0,0 c. c.
Après 24 heures	0,6 »	0,0 »
» 48 »	2,4 »	1,0 »
» 70 »	3,6 »	1,0 »
» 96 »	0,0 »	0,6 »
» 120 »	0,0 »	0,1 »

Ces nombres montrent très clairement que le dédoublement des corps gras est considérablement retardé en milieu neutre.

Nos expériences avec l'*abrus precatorius* (*semen jequiritis*) ont été faites d'une manière analogue, mais dans la plupart des cas, nous n'avons pas employé d'antiseptique. Le chloral hydraté, le chloroforme et le thymol ne sauraient, à notre avis, être employés, vu qu'ils sont attaqués par la soude caustique. Nous avons opéré simplement en solution aqueuse, en négligeant l'erreur qui aurait pu provenir du dédoublement de l'huile sous l'action de bactéries.

Série III (température 15°). — 15 centimètres cubes d'huile de ricin, 10 centimètres cubes de solution à 1 °/₀ de chloral, 25 grammes d'abrus broyé.

Acidité formée :

Au début	0,3 c. c. de soude
Après 20 heures	3,6 » »
» 40 »	3,6 » »
» 92 »	3,0 » »

L'acidité formée n'exerce donc, dans ce cas, aucune action favorable sur le dédoublement.

Série IV (température, 15°). — 15 grammes d'huile de ricin, 10 centimètres cubes d'une solution à 1 °/₀ de chloral, 25 grammes d'abrus broyé.

L'acidité formée a été dans chaque cas neutralisée.

(*a*)		(*b*)		(*c*)	
Après 20 heures .	3,6 c. c. NaOH	Après 40 heures .	3,6 c. c. NaOH	Après 92 heures .	3,0 c. c. NaOH
» 44 » .	3,1 » »	» 88 » .	3,7 » »	» 112 » .	2,8 » »
» 92 » .	5,1 » »	» 108 » .	3,0 » »	» 120 » .	5,1 » »
» 112 » .	2,5 » »	» 149 » .	4,6 » »		

Série V (température, 15°). — 15 centimètres cubes d'huile de ricin, 25 centimètres cubes *d'eau distillée*, 25 grammes d'abrus precatorius broyé.

(*a*)		(*b*)	
Au début	» » »	Au début	0,2 c. c. NaOH
Après 24 heures	3,1 c. c. NaOH	Après 24 heures	3,0 » »
» 48 »	3,2 » »	» 48 »	3,4 » »

Série VI (température 15°). — 15 grammes d'huile de ricin, 25 centimètres cubes d'eau distillée, 25 grammes d'abrus precatorius broyé.

L'acidité formée a été neutralisée.

(*a*)		(*b*)		(*c*)	
Après 48 heures .	5,0 c. c. NaOH	Après 24 heures .	3,4 c. c. NaOH	Après 24 heures .	3,0 c. c. NaOH
» 72 » .	7,4 » »	» 48 » .	3,9 » »	» 48 » .	3,3 » »
		» 72 » .	4,7 » »	» 72 » .	5,9 » »
				» 96 » .	6,8 » »

(1) 15 centimètres cubes de cette huile pesaient 16,68 gr.

(2) Nous avons titré avec une solution approximativement décinormale de soude caustique en employant la phénolphtaléine comme indicateur.

Ces expériences montrent que le dédoublement de l'huile de ricin par l'abrus precatorius est favorisée lorsqu'on neutralise au début l'acidité formée.

Dans les expériences avec l'*émulsine*, nous avons employé 25 grammes d'amandes douces finement broyées avec 15 centimètres cubes d'huile de ricin et 25 centimètres cubes d'eau distillée.

Série VII (température, 15°). — Centimètres cubes de soude employés pour neutraliser le mélange : au début, 0,3 ; après 24 heures, 2,5 ; après 48 heures, 1,5 ; après 72 heures, 1,4 ; après 96 heures, 0,9.

Il résulte de cette expérience que l'émulsine dédouble légèrement les corps gras et que l'acidité formée ne favorise pas le dédoublement.

Le fait que, d'une manière générale, les ferments jouent un rôle dans le dédoublement des glucosides, nous a décidé à rechercher, si la décomposition des glucosides ne s'accomplit pas en même temps que le dédoublement des corps gras. A titre d'exemple, nous avons pris l'*arbutine*, le glycoside de *folia uvæ ursi*, qui se dédouble facilement en glucose et hydroquinone.

25 grammes de feuilles finement broyées ont été émulsionnées avec 15 centimètres cubes d'huile de ricin et 25 centimètres cubes d'eau et l'acidité formée a été déterminée à intervalles réguliers. Des expériences de contrôle ont été instituées avec les mêmes feuilles sans ajouter d'huile de ricin.

	Série VIII (température : 15°)	*Série* IX (température : 15°) (sans huile de ricin)
	Acidité formée	
Au début	0,6 c. c. NaOH	0,5 c. c. NaOH
Après 24 heures	2,0 » »	1,9 » »
» 48 »	1,6 » »	1,6 » »
» 72 »	1,0 » »	1,4 » »

La neutralisation de l'acidité n'a pas amené d'augmentation dans la quantité d'acides libres.

De toutes nos observations, nous tirons la conclusion que, contrairement à ce qui a lieu pour le ricin, l'abrine donne de meilleurs résultats en milieu neutre et que l'émulsine et les glucosides n'exercent pas d'action dédoublante sur les corps gras.

Hydrolyse des graisses et des huiles au moyen d'acides dilués et quelques notes sur les enzymes dédoublant les corps gras.

Par **M. J. Lewscowitch.**

(*Journal of the Society of Chemical Industry*, 1903, p. 67.)

La raison qui m'oblige de publier un peu prématurement les observations qui suivent réside dans la récente publication de la première partie d'un travail de Herbig [1]. J'y trouve le projet de quelques expériences qui pourraient être analogues à celles que je poursuis depuis quelque temps, déjà en vue d'une étude approfondie des méthodes de saponification des graisses et des huiles. Une partie de cette étude a trait à la saponification par les acides étendus. Je ne me suis occupé que des corps gras qui sont employés dans l'industrie.

Quelques expériences préliminaires sur l'huile de graines de coton, l'huile de baleine et l'huile de rave ont montré que l'acide sulfurique étendu était pratiquement sans action aucune. L'acide chlorhydrique étendu déterminait par contre une légère saponification, ce qui laissait prévoir que de meilleurs résultats seraient peut-être obtenus avec l'acide chlorhydrique concentré.

Les expériences consignées dans le tableau I ont été effectuées en faisant chauffer 100 grammes de corps gras avec de l'acide chlorhydrique de 1,16 de densité pendant 12 heures, sur un bec Bunsen dans des ballons munis de réfrigérants à air. La troisième colonne renferme les indices d'acide après 24 heures de chauffe, c'est-à-dire le nombre de milligrammes de potasse caustique nécessaire pour neutraliser les acides gras libres contenus dans 1 gramme de l'échantillon traité. On peut admettre que la moitié de l'indice d'acide trouvé représente à peu près le pourcentage d'acides libres, sauf pour l'huile de noix de coco. Pour rendre la comparaison plus facile, j'ai ajouté dans la dernière colonne du tableau, les indices maxima, qui bien entendu ne s'obtiennent que par la complète hydrolyse.

TABLEAU I

HYDROLYSE DE GRAISSES ET DES HUILES PAR 100 CC. D'ACIDE CHLORHYDRIQUE DE 1 1/2 DE DENSITÉ
100 GR. DE CORPS GRAS BOUILLIS 100 CC. D'ACIDE

Désignation des corps gras	Indice d'acide initial	Indice d'acide après 24 heures de chauffe	Indice d'acide des corps gras après complète hydrolyse
Huile de graines de coton	0,35	143,9	202
Huile de baleine	6,01	157,3	195
Huile de rave	2,16	131,7	185
Lard	1,25	140,3	201
Suif	11,15	150,0	200
Huile de noix de coco	18,75	204,9	260
Huile de ricin	1,22	49,14	190

(1) *Chem. Rev.*, 1902, p. 275.

Les résultats obtenus étant manifestement encourageants, j'ai fait une autre série d'expériences, dans laquelle j'ai ajouté, après chaque prise d'échantillon, une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique pour compenser l'acide qui s'échappait dans chaque cas à l'état de gaz. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau II.

TABLEAU II

Hydrolyse des graisses et des huiles au moyen d'acide chlorhydrique de 1,16 de densité
100 gr. de corps gras 100 cc. d'acide.
Addition d'une nouvelle quantité d'acide après chaque prise d'essai

Désignation des corps gras	Indice d'acide initial	Indice d'acide après										Indice maximum
		2 h.	7 h.	9 h.	12 h.	14 h.	16 h.	18 h.	20 h.	22 h.	24 h.	
Graines de coton	0,35	18,42	79,6	95,51	116,2	136,4	144,9	155,7	164,8	168,2	175,8	202
Baleine	6,01	26,69	101,3	120,3	147,2	155,4	162,3	170,0	172,0	»	»	195
Rave	2,16	19,66	75,06	89,57	107,2	120,1	127,3	134,2	140,3	144,0	151,8	185
Lard	1,25	14,51	84,78	116,8	139,8	149,4	152,1	162,7	168,0	173,0	177,0	201
Suif	11,15	43,39	112,5	131,7	153,2	167,0	173,3	178,9	185,3	185,2	186,8	200
Noix de coco . .	18,75	79,73	184,2	210,5	221,4	230,8	233,4	239,8	241,1	246,1	250,1	260
Ricin	1,22	44,4	47,3	49,0	51,4	51,4	47,9	49,2	46,8	44,4	41,64	190

En vue de favoriser l'action hydrolytique, j'ai cru bon d'ajouter aux graisses et huiles au début de l'opération, une certaine quantité de leurs acides gras respectifs, un artifice qui, comme on sait accélère la saponification de l'autoclave. Les expériences sont consignées dans le tableau III.

TABLEAU III

Hydrolyse des graisses et des huiles au moyen d'acide chlorhydrique de 1,16 de densité
100 gr. de corps gras, 100 cc. d'acide. Addition d'acide après chaque prise d'essai

Désignation des corps gras	Indice d'acide initial	Indice d'acide après										
		2 h.	4 h.	7 h.	9 h.	12 h.	14 h.	16 h.	18 h.	20 h.	22 h.	24 h.
Graines de coton.	10,51	37,69	71,1	88,73	94,85	103,9	113,6	117,1	119,7	125,6	132,1	140,3
Baleine	15,16	41,44	85,84	105,0	123,2	147,3	158,6	164,3	173,9	175,3	»	»
Rave.	9,37	32,1	61,31	75,36	78,09	92,55	101,4	110,1	128,9	132,6	139,6	144,2
Lard	11,3	14,52	49,58	71,46	86,36	101,2	116,8	128,5	138,0	147,3	148,7	155,0
Suif	20,14	49,41	114,9	140,7	154,5	167,6	175,8	178,6	182,9	183,3	189,0	189,4
Ricin	10,98	46,8	50,9	46,8	47,4	47,9	48,5	48,4	46,8	43,3	47,11	48,34

L'huile de noix de coco n'est pas comprise dans cette série d'expériences, vu que l'échantillon employé dans les précédentes expériences renfermait déjà une quantité suffisante d'acides gras libres. On a vu que cette huile a subi l'hydrolyse la plus forte, ce qui s'explique suffisamment par sa teneur élevée en glycérides d'acides gras volatils. Je rappellerai, à ce propos, que Geitel a montré combien la triacétine était facile à saponifier par l'acide chlorhydrique étendu. D'après Zeisel et Fanto, la triacétine est complètement saponifiée par l'acide iodhydrique bouillant de 1,7 de densité.

Il est remarquable que l'huile de ricin diffère tellement des autres corps gras. Cette différence ne peut s'expliquer par la constitution de ses acides gras et par la formation facile des produits de polymérisation.

A juger par la facilité avec laquelle la soude caustique saponifie l'huile de ricin, on pourrait s'attendre à une hydrolyse plus considérable que celle indiquée dans le tableau. Cependant, il est aussi possible que l'hydrolyse ait eu lieu dans une proportion considérable, mais que les acides gras mis en liberté se soient soudés pour former des acides ricinoliques polymérisés. Cette supposition s'accorde très bien avec d'autres observations qui sont en cours sur l'huile de ricin.

L'acide chlorhydrique agit dans l'hydrolyse des corps gras comme un agent catalysant et, dans la lumière des théories modernes, il paraissait possible, voire même probable, que l'action de cet acide pourrait être accélérée par l'addition de substances catalytiques convenables. Naturellement, les substances favorisant le mélange intime des corps en réaction devraient être les plus efficaces. Le choix des substances à employer a été fait d'une manière plutôt empirique.

Les expériences n'ont porté que sur le lard, soit neutre, soit additionné de 5 % de ses acides gras. Mais aucune des substances employées n'a produit l'effet voulu, ainsi qu'ils résultent des tableaux IV et V.

TABLEAU IV

Lard bouilli avec de l'acide chlorhydrique contenant 1 % de substances

	Indice d'acide initial	Indice d'acide après										
		2 h.	4 h.	7 h.	9 h.	12 h.	14 h.	16 h.	18 h.	20 h.	22 h.	24 h.
Mercure . . .	1,25	12,32	35,24	63,34	96,44	133,5	145,5	154,0	164,4	169,1	174,0	174,6
Sulfate de cuivre.	1,25	10,68	53,06	82,45	89,81	131,8	146,7	153,1	156,9	164,6	171,3	175,4
Oxyde de mercure	1,25	29,47	66,74	88,48	129,1	149,3	156,0	160,2	167,4	178,0	178,1	182,9
Zinc	1,25	17,88	85,94	127,3	146,0	163,7	168,0	172,7	178,5	182,0	183,1	185,7
Poudre de zinc .	1,25	17,07	58,83	88,23	98,13	118,1	129,7	136,7	144,0	150,8	156,0	163,0
Chlorure d'aluminium . . .	1,25	16,88	46,91	78,65	100,7	125,4	136,8	138,9	152,7	159,4	166,7	166,8
Nitrobenzine . .	1,25	56,77	103,5	120,6	129,3	147,1	152,3	158,9	163,2	166,9	168,7	171,1
Aniline	1,25	18,16	49,56	86,3	96,44	119,4	131,1	134,8	135,6	142,1	150,4	152,1

TABLEAU V

Lard contenant des acides libres et bouilli avec l'acide chlorhydrique et 1 % de substances

	Indice d'acide initial	Indice d'acide après										
		2 h.	4 h.	7 h.	9 h.	12 h.	14 h.	16 h.	18 h.	20 h.	22 h	24 h.
Mercure . . .	11,3	21,64	48,82	80.0	102,2	119,4	134,0	144.0	151,3	156,4	160,4	161,6
Sulfate de cuivre.	11,3	56,91	99,97	115,0	142,0	159,9	169,0	175,6	178,7	181,1	183,4	186,2
Oxyde de mer cure	11,3	32,24	67,47	99,9	108,5	113,8	144.8	150,3	153,0	154,5	157,4	161,2
Zinc	11,3	42,04	74,65	86,39	117,6	134,8	146,8	155,6	158,3	165,8	169,4	174,6
Poudre de zinc .	11,3	16,96	33,0	56,05	72,6	88,49	100,0	106,4	109,6	118,1	123,9	134,2
Chlorure d'aluminium . . .	11,3	62,15	90,56	121,0	127,3	138.5	145,3	145,6	151,4	156,2	159,2	161,9
Nitrobenzine . .	11,3	32,45	76,74	111,0	122,3	129,9	134,0	139,0	143,6	150,0	156,3	161,9
Aniline	11,3	34,51	74,1	74.76	93,26	106,9	119,3	124,7	128,9	133,9	138,2	141,0

Au point de vue pratique, mes expériences ne donnent pas pour le moment beaucoup d'espoir. Pour un procédé de saponification technique, le principal inconvénient résiderait dans la longueur du temps nécessaire pour effectuer la complète saponification. Sous ce rapport, je pourrais mentionner les expériences de Zeisel et Fanto, lesquels sont arrivés à la conclusion que le lard et le beurre ne sont pas complètement saponifiés par l'acide iodhydrique bouillant. Par conséquent, leur procédé de dosage de la glycérine ne saurait être appliqué aux triglycérides eux-mêmes. En outre, je ne saurais encore dire si la glycérine formée est récupérée entièrement, en d'autres termes, si l'acide chlorhydrique exerce une action destructive sur la glycérine.

Les expériences, exposées plus haut, seront continuées dans l'espoir d'arriver à un procédé technique. Avant tout, il s'agit de trouver un agent émulsionnant convenable. Les essais faits avec la saponine n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Néanmoins mon espoir ne paraît pas injustifié, étant donné la rapidité avec laquelle dans le procédé dit de saponification acide, l'hydrolyse est effectuée au moyen d'acide sulfurique concentré. Ainsi que l'on sait, en traitant les corps gras par l'acide sulfurique concentré, il se forme des dérivés sulfonés qui en émulsionnant la masse maintenue en ébullition par un courant de vapeur, produisent une saponification pratiquement complète. C'est sans doute ce fait qui a conduit Tristchel à imaginer le procédé de saponification, au moyen d'un composé oléo-aromatique sulfoné qui, même ajouté dans la proportion de 1 %, saponifie les corps gras à l'ébullition prolongée. Il se produit une émulsion parfaite et, comme je suis porté à le croire, l'acide sulfurique éliminé à l'état naissant détermine la saponification.

La nécessité d'avoir une émulsion parfaite ressort encore plus clairement du récent procédé de saponification, par l'enzyme contenu dans les graines de ricin, procédé dû à Consteïn, Hayer et Wartenburg [1]. L'hydrolyse ne se produit dans ce cas que lorsqu'il y a mélange intime des corps en réaction.

J'aurai l'occasion de revenir sur ce procédé dans une publication ultérieure. Je ferai remarquer seulement que j'ai fait nombre d'expériences, avec l'enzyme contenue dans le foie de porc et connu sous le nom de lipase. Celle-ci saponifie, comme l'ont montré Kastle et Lœvenhardt [2], assez rapidement le butyrate d'éthyle. Ce fait a été confirmée par Mohr [3]. Je ne crois pas qu'un procédé industriel puisse

(1) Voir plus haut.
(2) *Amer. Chem. Journ.*, t. XXIV, p. 49.
(3) O. Mohr. — *Zeitschr f. Spiritus Industr.*, 1902, p. 520.

être basé là-dessus, parce que, toute question de coût, mise à part, je crains que la saponification soit loin d'être complète. De plus, Kastle et Lœvenhardt ont montré que la lipase était apte à opérer la réaction inverse, c'est-à-dire faire la synthèse d'éthers à partir des alcools et des acides.

D'après Hanriot (1), la lipase peut déterminer la synthèse de la monobutyrine en portant de l'acide butyrique et de la glycérine.

Mes expériences ont été faites avec l'huile de graines de coton, mais l'hydrolyse que j'ai obtenue jusqu'à présent n'a pas dépassé 3 %. Il est cependant possible que dans ces conditions différentes, surtout si je réussis à maintenir pendant un certain temps l'huile à l'état émulsionné, un meilleur résultat puisse être obtenu. Pour le moment, je suis d'avis qu'on ne peut appliquer aux glycérides ce qui est bon pour le butyrate d'éthyle. J'insiste sur ce point parce que dans son dernier travail, Lœvenhardt (2) parait vouloir dire que les expériences faites sur l'hydrolyse du butyrate d'éthyle par les enzymes sont aussi applicables, *mutatis mutandis*, à la saponification des corps gras dans l'organisme. La circonspection est d'autant plus nécessaire que, d'après Connstein, Mayer et Wartenberg, il existe une différence remarquable entre la manière dont les glycérides et les éthers monovalents se comportent avec l'enzyme contenu dans les graines de ricin. Tandis que les glycérides subissent une hydrolyse très profonde, les éthers plus simples, comme l'acétate d'éthyle ou l'acétate d'amyle n'éprouvent sous l'action de cet enzyme qu'une faible hydrolyse. Les mêmes expériences ont démontré que la triacétine était à peine hydrolysée dans les mêmes conditions et que la tributyrine ne l'était que dans la proportion de 10 %. Il est certain que le résultat peu satisfaisant que j'ai obtenu jusqu'à présent avec la lipase est dû à ce que je n'ai pu maintenir les corps gras traités à l'état d'émulsion complète et continue.

Je crains de m'être déjà trop avancé dans le domaine luxuriant de la physiologie et il faut que je me garde bien de toucher à la dernière phase de la chimie moderne, qui cherche à placer les enzymes sous le même régime que celui qui préside aux réactions catalytiques. Ceci n'est devenu possible que parce que les enzymes sont capables d'exercer une réaction réversible.

Les importantes industries chimiques qui sont basées sur des processus enzymatiques ont depuis longtemps forcé les spécialistes d'étudier cette branche de la chimie physiologique. Il paraît maintenant que l'expert en huiles aura à son tour à s'occuper de questions qui semblaient être tout à fait en dehors de sa branche de technologie.

L'existence indubitable d'enzymes dédoublant les corps gras doit nous amener nécessairement à modifier nos idées sur la rancidité des graisses et des huiles. La première phase de la rancidité, c'est la formation d'acides gras libres. Par l'action enzymatique, on s'explique facilement pourquoi, par exemple, l'huile d'olive exprimée du marc abandonné à lui-même contient jusqu'à 75 % d'acides libres et pourquoi l'huile de palmiers est excessivement riche en acides gras libres. On comprend aussi pourquoi les huiles végétales les plus fraîches renferment de petites quantités d'acides libres, tandis que les corps d'origine animale sont à l'état frais presque exempts d'acides libres.

Recherches sur les glycérides mixtes de l'huile d'olive.

Par **M. Holde**.

(*Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft*, t. XXXVI, p. 4306.)

Les recherches que j'ai instituées en collaboration avec M. Stange (3) sur un glycéride mixte qui existe dans l'huile d'olive, et qui répond à la formule $(C^{18}H^{33}O^{2})$. $C^{3}H^{5}$. $(C^{12}H^{33}O^{2})^{2}$, ont fait surgir quelques problèmes, que, jusqu'à un certain point, j'ai réussi à résoudre.

Tout d'abord, j'ai obtenu un produit d'addition chloroïodé *à l'état cristallisé* en faisant agir la solution iodée de Hübl sur le glycéride en solution chloroformée. Le produit de la réaction purifié a été abandonné pendant longtemps à lui-même, en solution chloroformée additionnée d'alcool dans un endroit frais. Au bout d'un certain temps, la solution a laissé déposer des amas de beaux cristaux blancs. Le même produit peut être obtenu plus rapidement en faisant dissoudre le produit de la réaction dans de l'éther et précipitant par l'alcool la solution éthérée refroidie à 20°. Le produit d'addition chloroïodé fond entre 24 et 25°, par conséquent environ 20° plus bas que la distéarine chloroïodée obtenue par Henriques et Kühne. Le dosage du chlore et de l'iode par la méthode de Carius a donné les nombres suivants :

AgCl + AgI . . . . 36,3 ; 37.9 %
Théorie : $(C^{17}H^{33}O^{2})^{2}$ $C^{3}H^{5}$ $(C^{18}H^{33}C^{3}IO^{2})$ . . . . 37,01 %

Cette substance représente le second produit d'addition chloroïodé qui ait jusqu'à présent été retiré des corps gras.

En ce qui concerne la quantité d'oléodimargarine fusible à 30° et extraite des différentes huiles d'olives, j'ai été frappé en constatant qu'elle était toujours très faible et que l'huile en solution éthérée ne laissait pas déposer d'autres glycérides solides même par le refroidissement le plus fort.

D'après différents auteurs, l'huile d'olive devrait renfermer plus de 20 % d'acides gras solides. En effet, mes extraits éthérés filtrés pour séparer les glycérides solides, accusaient la présence de quantités notables d'acides gras solides caractérisés à l'état de sels plombiques. Cette contradiction apparente ne s'explique qu'en admettant qu'une grande quantité de ces acides existent dans l'huile, non pas à l'état

---

(1) Compt. rend., Soc. biol., 1901, p. 70.
(2) *Amer. Journ. of Physiol.*, 1902, p. 331.
(3) *Mittheil. der Konigl. Technisch Versuchsanstalt*, 1902, p. 22.

de triglycéride à point de fusion élevé, mais à l'état de glycérides mixtes liquides à la température ordinaire et formés par 1 molécule d'acide solide et deux molécules d'acide oléique pour 1 molécule de glycérine.

Cette supposition, qui a aussi quelque intérêt pour l'étude de la nature chimique des autres corps gras, a été confirmée par l'expérience.

En premier lieu, j'ai de nouveau cherché, par un très fort refroidissement (à — 50°) d'une solution éthérée d'huile d'olive, à éliminer quantitativement tous les glycérides solides à la température ordinaire. La somme de toutes les fractions obtenues par refroidissement graduel et qui, après recristallisation, étaient toutes fusibles à 30°, ne s'est de nouveau élevée qu'à 1,5 %. La tripalmitine fond à 55°, les triglycérides des acides margariques devraient fondre pour le moins au-dessus de 50°, Tous ces corps devraient se séparer de la solution éthérée d'huile d'olive bien avant l'oléodimargarine, dont le point de fusion est situé beaucoup plus bas.

Toutefois, à la température de — 50 à — 60°, c'est-à-dire après l'élimination de l'oléodimargarine, la solution éthérée a laissé déposer en grande quantité un dépôt gélatineux ; mais, à l'inverse de l'oléodimargarine, ce dépôt s'est liquéfié sur le filtre bien au-dessus de 0°. L'analyse a donné 15,6 % d'acides gras qui ont été séparés par saponification, transformation en sels plombiques, etc. Le dépôt en question n'était qu'un mélange de trioléine et de glycérides renfermant 2 molécules d'acide oléique et 1 molécule d'un acide gras saturé.

Ces triglycérides devraient se placer — en ce qui concerne leur solubilité dans l'éther à basse température — entre l'oléodimargarine et la trioléine et être, par conséquent, plus épais que celle-ci. En effet, par recristallisation réitérée du précipité déposé par la solution éthérée à -40°, j'ai obtenu des solutions-mères incolores et qui, dissoutes dans l'éther et fortement refroidies, ne laissaient plus déposer d'oléodimargarine. Ces solutions éthérées ont fourni par l'évaporation des huiles épaisses comme l'huile de ricin et dont deux échantillons ont donné, comme indices d'iode, 64 et 59 (calculé pour la margarodioléine 58,3, pour la palmitodioléine 59,2). L'analyse de l'un des échantillons a fourni, conformément à la théorie, 1 partie d'acide gras solide et 2 parties d'acide gras liquide.

Le produit d'addition chloroïodé de ces glycérides épais était huileux à la température ordinaire. Il a été impossible de l'obtenir à l'état cristallin. Ce produit, aussi bien que le produit d'addition de l'oléodimargarine décrit plus haut, perd de petites quantités d'iode étant exposé à la lumière en solution chloroformée.

Les liqueurs-mères éthérées provenant des premières recristallisations de l'oléodimargarine étaient fortement colorées en vert (par la chorphylle de l'huile d'olive et renfermaient principalement de la trioléine à l'indice d'iode 83,1 (théorie 86,2). L'écart entre le nombre trouvé et le nombre théorique n'a pas d'importance attendu que la séparation quantitative des glycérides liquides en question est impossible en raison de sa solubilité.

Les expériences qui viennent d'être exposées autorisent la supposition que la constitution des autres corps gras liquides est bien plus complexe que l'on ne l'admettait jusqu'à présent en vertu d'idées préconçues. *C'est à ces idées préconçues qu'il faut attribuer* la méthode usuelle d'analyse de corps gras, méthode qui consiste à dédoubler dès le début le corps par un alcali et à étudier ensuite les acides gras obtenus, au lieu d'isoler chaque glycéride et de le saponifier séparément.

Les basses températures offrent un moyen suffisamment efficace pour séparer les constituants d'une huile.

En admettant, conformément à mes observations, que les acides gras solides contenus en grandes quantités dans les huiles y existent à l'état de combinaison avec 1 molécule de glycérine et 1 ou 2 molécules d'acides gras liquides, on s'explique la contradiction entre la haute teneur en acides gras solides de ces huiles et leur point de solidification relativement bas.

Le même raisonnement s'applique aussi aux corps gras solides, dans lesquels on a trouvé ces derniers temps à plusieurs reprises des glycérides mixtes (1).

Mes expériences ultérieures, qui ne sont pas encore terminées, ont porté sur les rapports qui existent entre la nature chimique de l'oléodimargarine que j'ai isolée, et les acides isomères connus, et répondant à la formule $C^{17}H^{34}O^2$, à savoir l'acide *daturique*, qui est un produit naturel, et l'acide *margarique* obtenu par synthèse. Ces deux acides n'existent pas dans le commerce, et j'ai été obligé de les préparer à nouveau. A l'aide de l'acide margarique obtenu synthétiquement par la méthode de Krafft, j'ai préparé, d'après Fischer, l'éther éthylique fusible entre 24 et 25° et l'éther éthylique de l'acide daturique fond, suivant Gérard à 27°.

Le point de fusion des éthers éthyliques des acides gras de l'oléodimargarine retirée de l'huile d'olive est situé à 24°. Après recristallisation fractionnée de l'éther dans l'alcool étendu, la plupart des nombreuses fractions étaient fusibles entre 23 et 25°, mais les premières fractions fondaient à 30° environ. Il n'est pas impossible qu'une faible partie de l'oléodimargarine retirée de l'huile d'olive renferme un autre acide gras quoique répondant à la même formule $C^{17}H^{34}O^2$ que la portion principale de l'oléodimargarine.

Je me réserve de revenir à cette question quand j'aurai terminé l'étude des acides gras solides de l'huile d'olive.

Comme pour les recherches que j'ai en vue, de nombreuses *déterminations des poids moléculaires dès acides gras solides par voie titrimétrique* sont nécessaires, j'ai crû utile de vérifier l'objection que Hen-

---

(1) Klimont a trouvé, dans le beurre de cacao, de l'oléopalmitostéarine, qui, à juger par son poids moléculaire, n'était cependant pas encore assez pure (Acad. Wissensch. Wien, 6 décembre 1901). R. Fritzmeiler a trouvé dans la graisse de cacao 6 % d'oléodistéarine, mais, chose remarquable, point d'oléopalmitostéarine. Hansen a constaté la présence de distéaropalmitine, de dipalmitostéarine, de dipalmitoléine, etc. dans le suif de mouton et de bœuf.

riques (1) a soulevée contre cette méthode. La source d'erreur inhérente à celle-ci résiderait dans la formation d'éthers éthyliques, lors de la recristallisation des acides gras dans l'alcool. Bien que, dans mes expériences antérieures, je n'aie jamais observé la formation d'éthers éthyliques dans le traitement des acides gras à point de fusion élevé par l'alcool — les poids moléculaires obtenus répondaient toujours à la théorie — j'ai fait les expériences suivantes avec de l'acide palmitique pur fourni par la maison Kahlbaum.

En faisant dissoudre l'acide dans l'alcool chaud et titrant par la soude, j'ai obtenu le poids moléculaire 253 (théorie, 256).

0,7 gr. d'acide palmitique fusible à 62°, ont été dissous dans la benzine et, après addition d'une faible quantité d'alcool, la solution a été titrée par la soude caustique. Poids moléculaire obtenu 254,5.

0,8 gr. d'acide ont été dissous dans 40 centimètres cubes d'alcool absolu, et le dissolvant a été évaporé au bain-marie d'abord à la pression ordinaire et ensuite dans le vide pendant 1 heure. Le point de fusion de l'acide récupéré était dilué à 62°, le poids moléculaire était de 255.

L'évaporation de la solution alcoolique de l'acide palmitique n'a donc pas donné lieu à la formation d'éther éthylique.

Sur l'huile de graine de courge

Par **M. H. Strauss**

(*Chemiker Zeitung*, 1903, p. 527.)

Ayant eu à m'occuper de l'huile de graine de courge, j'ai constaté que les données que l'on trouve dans les traités sur la teneur en huile de la graine de cucurbitapepo sont erronées. Graham aurait obtenu par extraction de la graine 25 % d'huile. C'est probablement ce nombre qui a été adopté par tous les auteurs. On le trouve, par exemple, dans la dernière édition de l'ouvrage de Benedikt et Ulzer : *Analyse der Fette und Wachsarten.*

La semence de courge contient en moyenne 76 1/2 % de noyaux et 23 1/2 % de cosses. J'ai institué des expériences d'extraction avec la semence entière et la semence décossée, en employant trois dissolvants différents. Comme moyenne de plusieurs analyses, j'ai obtenu les nombres suivants :

Dissolvant	Semence entière Huile %	Semence décossée Huile %
Ether	37,46	47,95
Ether de pétrole	36,60	47,76
Benzine	36,80	47,73

L'huile obtenue possédait toutes les propriétés physiques d'une huile de courge pure. C'est ainsi que l'indice d'iode de l'huile obtenue par extraction à l'éther était de 120,5, tandis que les huiles extraites par l'éther de pétrole et la benzine ont donné respectivement, comme indice d'iode, 116,5 et 117,2.

La production industrielle de cette huile, par pression de la semence, concassée et chauffée à la température de 80 à 90°, a donné à peu près le même rendement que celui que j'ai obtenu par l'extraction. Il est à noter que si l'on presse la semence une seule fois, les tourteaux renferment 10 à 11 % d'huile.

L'écart considérable entre le rendement que j'ai obtenu et la teneur en huile indiquée dans les traités ne saurait être expliqué par la supposition que j'aurais eu entre les mains une semence exceptionnellement riche en huile, car mes expériences ont été faites avec des semences provenant de différents endroits. Il est vraiment étonnant qu'une erreur commise dans une expérience purement scientifique, ait pu se maintenir jusqu'à présent dans la pratique et même régler les conditions de vente : la semence dans laquelle j'ai trouvé environ 37 % d'huile, m'a été livrée par les commerçants sous garantie d'une teneur de 20 % d'huile ! Ce fait ne peut s'expliquer que par les conditions tout à fait primitives dans lesquelles a lieu la fabrication de l'huile de courge, en Hongrie.

L'huile de graine de courge possède d'ordinaire une coloration vert rougeâtre intense, qui résiste extraordinairement aux agents de blanchiment employés dans cette branche. Le chlore, l'ozone, l'acide sulfureux, n'ont pas donné de résultat satisfaisant. On obtient, par contre, un produit jaune clair, en traitant à plusieurs reprises l'huile de courge par la soude caustique. Mais ce procédé de décoloration ne va pas sans pertes considérables par saponification.

Pour terminer, voici quelques nombres obtenus dans l'analyse complète de la semence de courge entière, de la semence décossée et du tourteau :

	Semence entière %	Semence décossée %	Tourteau %
Humidité	8,10	7,08	11,14
Matière minérale	4,76	4,46	6,77
Corps gras	36,60	47,43	10,97
Protéine brute	30,19	28,00	37,95
Matière non azotée (par différence)	20,35	13,03	30,17

(1) *Zeitsch. f. angew. Chem.*, 1897, p. 368.

La méthode de Wijs pour la détermination de l'indice d'iode des graisses et des huiles

Par **M. T.-F. Harvey**.

(*The Journal of the Society of Chemical Industry*, 1902, p. 1437.)

La méthode de Wijs pour la détermination de l'indice d'iode possède tant d'avantages sur celle de Hübl, que son adoption universelle n'est qu'une question de temps. Parmi ces avantages, il faut mentionner en premier lieu la grande stabilité de la solution, la rapidité de l'opération et la constance des résultats. Pour les détails de la méthode, voir le *Journal of the Society of Chemical Industry*, 1898, pp. 610, 698 et 699. Pour assurer la stabilité de la solution, il importe que l'acide acétique soit à 99 % et n'agisse pas sur le permanganate. La solution doit renfermer un excès d'iode pour éviter la présence d'un trichlorure d'iode.

Le tableau suivant montre les indices d'iode d'un certain nombre d'huiles, indices déterminés par la méthode Wijs.

TABLEAU I

Indices d'iode par la méthode Wiss

Excédent d'halogène, 50 %. Durée de l'expérience, 10 à 15 minutes

Huiles	Nombre des échantillons examinés	Indices d'iode
Amandes	16	95,16 à 100,90
Noyaux d'abricots	12	97,05 à 105,40
Beurre de cacao	5	34,76 à 37,45
Ricin	7	84,09 à 85,92
Noix de coco	4	8,47 à 8,74
Foie de morue	24	159,20 à 176,90
Croton	3	108,90 à 112,50
Graines de lin	17	177,60 à 187,20
Moutarde	8	106,80 à 115,20
Pieds de bœuf	8	68,50 à 74,50
Olive	39	80,88 à 89,16
Rave	33	100,20 à 108,70
Sésame	6	107,70 à 111,90
Spermacéti / Spermacéti arctique	14	80,93 à 86,02

Bien que, dans la plupart des cas, les méthodes Hübl et Wijs donnent des résultats concordants, cette dernière a une tendance à accuser des résultats un peu plus élevés. C'est ainsi qu'un échantillon d'huile de rave a donné, par la méthode Hübl, l'indice d'iode 101,6, tandis que par la méthode Wijs, l'indice d'iode obtenu a été de 104,9. Dans le cas d'huile de foie de morue, la divergence entre les résultats des deux méthodes est particulièrement grande et peut s'élever à 8 %.

Effet de l'addition d'eau avant l'addition de la solution d'iodure de potassium. — Ingle (1) a montré que l'addition d'iodure de potassium à certains composés iodochlorés, notamment à ceux du stilbène et du styrolène, exerce une action réductrice avec retour à l'état non saturé et diminution de l'indice d'iode. On pourrait croire qu'il ne s'agit ici que du stilbène et du styrolène, mais en récapitulant, Ingle dit que « dans tous les cas, il convient d'ajouter de l'eau à la solution à essayer avant la solution d'iodure de potassium. En opérant sur les huiles, j'ai trouvé que le conseil n'était pas bon, même au contraire, et cela pour les raisons suivantes :

1° Si l'on ajoute de l'eau à l'essai témoin avant l'iodure de potassium, on obtient un résultat faux, ainsi que le montre le tableau II. J'ai pensé d'abord que la perte pourrait avoir été déterminée par la volatilisation d'halogène, mais l'expérience a démontré qu'il n'en était rien. La perte paraît donc être due à la formation d'acide hypoiodeux et à la décomposition graduelle de celui-ci.

2° La même erreur se reproduit dans l'expérience avec l'huile, quoique à un degré moins prononcé, parce que la concentration de l'acide hypoiodeux est moins grande. Dans l'expérience témoin, les nombres obtenus varient suivant que c'est l'eau ou l'iodure de potassium que l'on ajoute en premier lieu. Puisque, dans l'expérience avec l'huile, une différence analogue s'observe, il me semble permis d'admettre que la divergence de résultats est due, dans les deux cas, à la même cause, c'est-à-dire à la décomposition de l'acide hypoiodeux.

Nécessité d'un excédent d'halogène. — Au début, Wijs a travaillé avec un excédent d'environ 70 % d'halogène. D'après Lewskowitch (2), il importe peu que l'excédent d'iode soit de 43 ou de 75 %. Le tableau suivant montre que l'excédent d'iode a peu d'influence, à la condition qu'il ne descende pas au-dessous de 33 %.

(1) *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1902, p. 587.
(2) *Analyst*, 1900, p. 34.

TABLEAU II

EFFET PRODUIT PAR L'ADDITION D'EAU AVANT LA SOLUTION D'IODURE DE POTASSIUM SUR L'ESSAI TÉMOIN

Essai témoin exact = 29,66 c. c. d'hyposulfite de soude décinormal

	10 centimètres cubes de chloroforme + 15 centimètres cubes de solution de Wiss = centimètres cubes de solution décinormale d'hyposulfite (centimètres cubes)	Durée de l'action de $CHCl^3$ ou de CCl^4 (minutes)	Durée du repos après addition d'eau (minutes)	Durée du repos après addition de KI en premier lieu (minutes)	10 centimètres cubes CCl^4 + 15 centimètres cubes de solution Wiss = centimètres cubes de $\frac{n}{10}$ hyposulfite (centimètres cubes)
On a ajouté d'abord de l'eau jusqu'à concurrence de 150 centimètres cubes et ensuite 10 centimètres en solution d'iodure de potassium.	—	3	—	—	29,23
	—	3	—	—	28,74
	—	5	—	—	29,28
	—	5	—	—	28,76
	—	—	5	—	28,47
	—	—	15	—	27,91
	—	—	30	—	27,00
	26,84	—	30	—	26,94
	—	—	60	—	26,69
	—	—	60	—	26,60
	—	—	60	—	27,72 (sans CCl^4)
On a ajouté 10 centimètres cubes de la solution d'iodure de potassium en premier lieu et ensuite de l'eau jusqu'à concurrence de 150 centimètres cubes.	—	2	—	—	29,67
	—	15	—	—	29,61
	—	20	—	—	29,59
	29,59	25	—	—	—
	26,61	30	—	—	—
	29,51	30	—	—	29,60 (à l'obscurité)
	29,53	30	—	—	29,60 (en pleine lumière)
	—	40	—	—	29,60
	29,57	60	—	—	—
	—	—	—	1/2	29,66
	—	—	—	5	29,66
	—	—	—	15	29,66
	—	—	—	30	29,66
	—	—	—	60	29,63
	—	—	—	60	29,64

TABLEAU III

INFLUENCE DE L'EXCÉDENT D'HALOGÈNE SUR LE RÉSULTAT

Durée de l'absorption, 15 minutes

Huiles	Excédent d'halogène		
	33 °/0	50 °/0	66 °/0
Olive	83,21	83,40	83,61
Rave	101,44	101,58	101,97
Lin	180,72	181,07	181,76
Pieds de bœuf	70,92	71,28	71,52
Spermacèti	81,11	81,71	81,80
Foie de morue	169,54	170,53	172,30

Influence de la durée de l'absorption. — Wijs a démontré que l'absorption était pratiquement complète au bout de quelques minutes. Il indique cependant, comme optimum, 15 minutes pour les huiles non siccatives, 30 minutes pour les huiles semi siccatives et 60 minutes pour les huiles siccatives. Comme le montre le tableau suivant, la durée de l'absorption n'a pas une grande importance.

TABLEAU IV

DURÉE DE L'ABSORPTION

Excédent d'halogène 50 °/0

Huiles	10 minutes	15 minutes	30 minutes	60 minutes
Olive	83,23	83,40	83,55	83,86
Rave	101,64	101,58	102,00	102,09
Lin	182,38	182,44	182,69	182,44
Lin	182,70	—	183,61	183,33
Pieds de bœuf	71,23	71,28	71,57	71,84
Spermacèti	81,50	81,71	81,59	82,10
Foie de morue	172,04	172,31	172,25	173,23

Précipitation du chlorure d'iode. — Autant que je sache, la précipitation du chlorure d'iode ne se produit qu'avec les huiles de poisson et n'a apparemment aucune influence sur le résultat. Par exemple, en opérant avec un excédent de 50 % d'halogène et abandonnant au repos pendant 1 heure, j'ai obtenu les nombres suivants avec un échantillon d'huile de foie de morue : 172,41 ; 172,5 ; 172,42. On voit que ces nombres sont pratiquement identiques, bien que, dans le premier cas, on ait employé 10 centimètres cubes, dans le deuxième 20 centimètres cubes, et dans le troisième 40 centimètres cubes de tétrachlorure. Avec 10 centimètres cubes de tétrachlorure, la précipitation était très marquée, avec 40 centimètres cubes, elle était à peine perceptible.

Influence de la température. — Quelques expériences ont été faites en vue d'établir l'influence de la température sur l'indice d'iode. A 25°, l'indice d'iode de l'huile de rave était de 0,4 seulement supérieur à l'indice déterminé à 5°. La différence était, dans les mêmes conditions, de + 0,36 pour l'huile de lin et de + 1,2 pour l'huile de foie de morue.

Solution de bromure d'iode. — L'emploi de cette solution a été recommandé principalement en raison du bon marché et de la préparation facile du produit. J'ai fait quelques expériences dont les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

TABLEAU V

Résultats obtenus avec la solution Wiss et le bromure d'iode

Durée de l'absorption

	10 minutes		30 minutes		1 heure	
	Wijs	IBr	Wijs	IBr	Wijs	IBr
Huile de lin	182,70	178,42	183,61	179,46	183,33	180,79
Huile de foie de morue	172,04	—	172,25	169,17	173,23	169,44

Ces nombres indiquent clairement que le bromure d'iode est plus lent dans son action que la solution Wijs et donne des résultats trop bas. L'emploi du bromure d'iode est donc à déconseiller comme augmentant le nombre des méthodes d'analyse sans réel avantage.

Dosage des huiles minérales dans les huiles végétales et animales ou dans leurs mélanges

Par **M. G. Halphen.**

Cette nouvelle méthode est fondée, d'une part sur la très grande solubilité des sulfo-acides gras dans l'acide sulfurique et sur l'insolubilité des huiles minérales dans ce même réactif, et d'autre part sur la solubilité des huiles minérales dans le tétrachlorure de carbone, ou le chloroforme, dans lesquels les sulfo-acides gras sont insolubles en présence d'acide sulfurique.

Pour la pratique, on dissout 5 grammes d'huile à essayer dans 50 centimètres cubes de tétrachlorure de carbone ou de chloroforme, puis, au moyen d'un tube effilé, on y ajoute goutte à goutte, en agitant sans cesse et en refroidissant au besoin par immersion dans l'eau pour éviter toute élévation appréciable de température, 2 centimètres cubes d'acide sulfurique à 66°. L'action terminée, on verse encore 15 centimètres cubes d'acide, l'on agite bien et on laisse les deux couches se séparer complètement, ce qui est rapide. On décante alors le tétrachlorure de carbone surnageant sur un filtre sec et si le liquide filtré est jaune, on l'agite un peu avec une forte pincée de noir animal, on filtre à nouveau sur un filtre sec et l'on recueille un volume déterminé que l'on évapore dans une capsule tarée. Du poids du résidu on déduit aisément la proportion d'insaponifiable.

Lorsque l'on opère sur des huiles végétales ou animales, le résidu, après lavage rapide à l'alcool absolu, se montre formé de cristaux, donnant très nettement la réaction de Liebermann.

Les nombres obtenus par ce procédé sont tout à fait concordants et cadrent bien avec ceux que l'on obtient par d'autres procédés beaucoup plus longs. Ils sont en concordance avec les nombres fournis par la littérature chimique. On a en effet trouvé :

Huile de pieds de cheval, insaponifiable %	0,72
» de colza »	0,41
» de baleine »	1,04
» de poisson du Japon »	1,16

Ils peuvent, toutefois, être un peu faibles quand les huiles minérales sont attaquables par l'acide sulfurique.

Recherche et différenciation des huiles siccatives et des huiles d'animaux marins.

Par **M. G. Halphen** (1).

On sait, depuis les travaux d'Hasura, que les huiles végétales doivent leur siccativité à deux corps inconnus jusqu'alors : l'acide linoléique et l'acide linolénique (ce dernier exerçant l'influence la plus marquée) et que ces deux corps peuvent être mis en évidence par oxydation des acides gras liquides au moyen du permanganate de potasse agissant en solution alcaline.

Toutefois cette méthode de recherche, longue et laborieuse, ne peut être employée utilement dans l'analyse courante.

Le même auteur a signalé qu'en faisant agir le brome en solution acétique sur les acides liquides de l'huile de chanvre, on obtenait un précipité formé d'acides tétrabromolinoléique et hexabromolinolénique ; mais ce savant ne paraît pas avoir tiré de ce fait les conclusions analytiques qu'il comportait.

Au cours d'études sur les huiles, j'ai été amené à reprendre les travaux d'Hasura et à faire agir le brome en solution acétique, non pas sur les acides fluides, toujours longs à préparer, mais sur les glycérides eux-mêmes, et j'ai pu constater que la plupart des huiles siccatives donnaient, dans cet essai, des précipités solides en inégales proportions.

Mais comme la dissolution des huiles dans l'acide acétique cristallisable exige parfois des quantités considérables de ce réactif et que, malgré tout, il n'est pas toujours possible de préparer avec lui, à la température ordinaire, des solutions limpides, j'ai cherché, avant d'aller plus loin, à obtenir une solution acétique claire, n'exigeant pas de grandes quantités de dissolvant.

Je me suis adressé pour cela à des substances jouissant de la double propriété d'être solubles dans l'acide acétique et l'huile. L'acide oléique m'a donné de bons résultats. La liqueur d'essai était composée de : 5 volumes d'acide acétique cristallisable, 1 d'acide oléique et 1/2 de brome pur, et on ajoutait à 1 centimètre cube du corps gras 15 centimètres cubes de ce réactif auquel on était arrivé à donner beaucoup de sensibilité en le saturant d'acide stéarique. Toutefois le réactif ainsi modifié a l'inconvénient de se troubler par le froid, de produire des séparations et d'être en somme assez difficile à préparer toujours identique à lui-même.

En substituant à l'acide oléique la nitrobenzine, on obtient également un réactif très sensible, ne variant pas avec la température, et de composition chimique bien définie.

La plupart des essais relatés plus loin ont été effectués comparativement par les trois réactifs dont il vient d'être question ; ils ont toujours fourni des indications du même ordre, savoir :

1° Formation plus ou moins rapide de précipités inégalement abondants lorsqu'on opère avec les huiles siccatives comme celles de lin, de chènevis et de noix ;

2° Absence de précipité avec les huiles végétales non siccatives comme les huiles d'olive, de coton, de sésame, d'arachide, de ricin, etc. ;

3° Précipitations parfois lentes, dans les mélanges d'huiles siccatives et non siccatives.

Si l'on observe que d'une part les volumes des précipités ainsi produits varient avec la siccativité des huiles expérimentées et que d'autre part l'huile d'œillette ne donne aucun précipité dans cet essai, on est amené à penser que celle ci ne doit pas renfermer notablement d'acide linolénique. En fait, de toutes les huiles siccatives, c'est elle dont les acides fluides absorbent le moins d'iode, ce qui peut être attribué ou à la présence d'une grande quantité d'acide oléique, ou à l'absence d'acide linolénique. Mais comme dans l'essai à l'élaïdine, l'huile d'œiltette n'éprouve aucune solidification, qu'elle agit d'ailleurs avec énergie pour retarder la solidification des huiles non siccatives dans l'essai à l'élaïdine, on est conduit à admettre comme probable la dernière hypothèse et à supposer, par suite, que le précipité insoluble est un dérivé bromé formé aux dépens des composés linoléniques. En fait, ce corps dont nous nous proposons de faire l'étude ultérieure se présente, quand il est purifié, sous forme d'une poudre blanche, fusible à température relativement élevée et contenant du brome.

Aussi, grand a été mon étonnement lorsque, soumettant à l'essai de la liqueur bromée les huiles de poissons, j'ai constaté que, comme les huiles siccatives, celles-ci fournissaient des précipités et que quelques-uns d'entre eux étaient beaucoup plus importants que le précipité fourni par l'huile de lin pure.

En raison de l'inégale aptitude que possèdent les huiles végétales et animales, à haut indice d'iode, de fixer l'oxygène de l'air, on doit supposer que leurs matériaux constitutifs sont différents. J'ai donc commencé à rechercher l'identité ou la non-identité des produits précipités et l'étude comparative des dérivés bromés fournis d'une part par l'huile de lin et d'autre part par l'huile de poissons du Japon, m'a montré que ces produits n'étaient pas identiques et pouvaient être sûrement différenciés, que l'on agisse sur des huiles à l'état de pureté ou sur leur mélange avec les huiles non siccatives.

On prépare le réactif bromé en mélangeant dans un vase sec 28 volumes d'acide acétique cristallisable, 4 volumes de nitrobenzine et 1 volume de brome, ce dernier étant mesuré soit dans une petite éprouvette, soit dans une burette graduée. On ne doit pas le préparer plusieurs jours à l'avance.

Pour l'essai, on place dans un petit tube à essais sec, 0,5 cc d'huile à essayer (2) et 10 centimètres cubes du réactif.

---

(1) *Journal de pharmacie et de chimie.*

(2) Il est commode d'employer un tube effilé qu'on remplit d'huile ; on laisse couler celle-ci goutte à goutte dans une petite éprouvette graduée et, en comptant les gouttes écoulées d'une part, et mesurant le volume recueilli de l'autre, on évalue la quantité de gouttes à prélever pour avoir un volume de 0,5 cc.

On bouche le tube, on rend le liquide homogène et l'on observe s'il se produit, de suite ou plus tard, un précipité. Voici les résultats obtenus sur des huiles végétales pures, un peu anciennes (année 1895), sur des huiles de pieds (année 1898) et sur des huiles d'animaux marins qui proviennent des vitrines de l'exposition de 1900 :

I. Huiles ne donnant pas de précipité ni de suite ni plus tard, limpide même après une heure de repos

Huiles végétales	Huiles animales
Huile d'olive de graissage.	Huile de lard.
» — de Sousse.	» de pieds de bœuf.
» — de Sfax.	» de pieds de mouton, provenance inconnue
» d'amande douce (de la pharmacie Vigier).	» de pieds de cheval, provenance inconnue
» de ricin.	
» d'arachide blanche.	
» de coton (2 échantillons).	
» d'œillette.	

II. Huiles ne donnant pas de précipité sensible même après une heure de repos, mais donnant une solution légèrement trouble

Huile végétale	Huiles animales
Huile de sésame de Jaffa.	Huile de pieds de mouton (1), (Arthus).
	» de pieds de cheval (Arthus).
	» de pieds de cheval (Lhéritier).

III. Huiles donnant un trouble très net se résolvant en un précipité nageant dans le liquide et se rassemblant plus ou moins rapidement au fond du tube.

Huiles végétales	Huiles animales
Huile de noix industrielle (précipité lent à se produire, 5 à 10 minutes).	Huile de poissons du Japon (Lhéritier).
» de chènevis.	» de phoque.
» de lin, dite de noizeline.	» de foie de requin.
» de lin sans indication.	» de foie de morue.
» de lin de la Plata.	» de baleine.
	» de spermacéti.

IV. — Huiles donnant un trouble se résolvant par le repos en deux couches liquides et différentes

Huile de colza. — Comme on le voit, l'huile de colza se distingue nettement des autres qui se divisent elles-mêmes en deux classes comportant l'une les huiles de poissons et la presque totalité des huiles siccatives, l'autre les huiles non siccatives et les huiles d'animaux terrestres. La différenciation est si nette que nous avons pensé trouver là un moyen exact de reconnaître la présence des petites quantités de produits de la seconde classe dans ceux de la première. Pour vérifier cette hypothèse, on a préparé les essais suivants :

10 $^0/_0$ d'huile de noix dans l'huile d'olive de graissage.

10 $^0/_0$ d'huile de chènevis dans . . . . { 1° l'huile de sésame de Jaffa. 2° l'huile d'olive de graissage. }

10 $^0/_0$ d'huile de lin dans. . . . . { 1° l'huile de ricin. 2° » d'arachide. 3° » de coton. 4° » de sésame. }

10 $^0/_0$ d'uile de requin dans. . . . . { 1° l'huile de ricin. 2° » d'arachide. 3° » de coton. 4° » de sésame. }

10 $^0/_0$ d'huile de baleine dans . . . . { 1° l'huile de ricin. 2° » d'arachide. 3° » de coton. 4° » de sésame. }

10 $^0/_0$ d'huile de foie de requin dans. . . . . { 1° l'huile de ricin. 2° » d'arachide. 3° » de coton. 4° » de sésame. }

(1) Les huiles de pieds de mouton et de cheval ont fourni, comme on peut le voir, des résultats irréguliers. il sera nécessaire d'en connaître la cause.

Si l'on en excepte l'huile de noix, toute addition de 10 % d'huiles siccatives (autres que l'œillette) ou d'huiles d'animaux marins a été décelée avec beaucoup de netteté.

L'huile de colza donnant lieu à une séparation, il est bon, quand le trouble est produit, d'ajouter 10 centimètres cubes d'éther sulfurique puis d'agiter. Si le trouble est seulement dû à une séparation des liquides, il disparait de suite. Il en est autrement quand, en même temps, il y a un précipité. Alors le liquide reste plus ou moins trouble et abandonne, par le repos, un précipité qui se réunit à la partie inférieure du tube, et, encore dans ce cas, on peut caractériser avec une très grande netteté 10 % d'huiles siccatives ou de poissons.

Le précipité était si volumineux, qu'il était évident que, sauf pour les huiles de chènevis et de spermacéti, on pourrait constater la présence de moins de 10 % de ces produits. Pour le vérifier, on a préparé et essayé les mélanges suivants :

Huile d'olive de graissage + 4 % d'huile de lin ;
Huile d'olive + 5 % d'huile de lin ;
Huile d'olive + 5 % d'huile de poissons du Japon.

Ici encore les résultats étaient nets ; ils témoignaient que le réactif possédait une sensibilité encore plus grande. Il ne m'a pas semblé utile d'aller plus loin dans cette voie.

En résumé, ce réactif, outre qu'il peut rendre service dans l'analyse qualitative des huiles supposées pures, permet de reconnaître la présence, dans les huiles végétales non siccatives, de petites quantités d'huiles siccatives (exception pour l'huile de noix) et d'animaux marins.

Ce procédé permet de rechercher des huiles siccatives et des huiles d'animaux marins, dans les mélanges. J'ai indiqué les raisons qui me faisaient supposer qu'il devait y avoir une différence dans les propriétés des précipités fournis d'une part par les huiles siccatives.

J'ai entrepris, depuis, une série d'essais en vue de préciser ainsi la nature des huiles qui leur donnent naissance.

A cet effet, on a jeté sur un filtre les précipités bromés fournis, d'une part par l'huile de lin, d'autre part par l'huile de poissons, on a arrosé avec de l'éther sulfurique pour éliminer l'excès de liquide bromé, et on a exprimé les filtres entre des doubles de papier Joseph jusqu'à ce que celui-ci ne soit plus taché.

Après une exposition de 2 heures à l'air libre, on a retiré des filtres des masses poisseuses que l'on a traitées à une température voisine de celle de l'ébullition, et en agitant souvent, par du tétrachlorure de carbone, en employant 2 5 cc. de dissolvant par décigramme de précipité.

Les solutions ainsi obtenues possèdent, après filtration, des caractères bien différents : celle qui provient de l'huile de lin est absolument limpide, mais par le refroidissement elle se trouble progressivement en abandonnant un précipité gélatineux ayant un peu l'aspect d'alumine précipitée et qui, avec le temps, se rassemble au fond du tube à essais où il occupe plus du tiers du volume du liquide.

Avec l'huile de poissons on obtient au contraire une solution opaline, à reflets blancs sur les parois du tube ; elle s'opalise davantage par le refroidissement et n'abandonne qu'une trace de précipité à aspect brillant et lamellaire.

Pour établir si cette différence était due à une inégale solubilité causée par la présence de composés liquides abandonnés par le réactif bromé, on a répété cette même expérience en opérant sur des précipités préalablement purifiés par dissolution dans un excès de tétrachlorure de carbone et précipitation par un égal volume d'alcool absolu. En opérant à quatre reprises successives la dissolution des précipités dans le tétrachlorure de carbone, reprécipitant par l'alcool absolu et filtrant, on a obtenu, en définitive, des précipités n'abandonnant plus de quantités sensibles de dérivés bromés poisseux et, en les dissolvant dans le tétrachlorure de carbone à raison de 2,5 cc. de solvant par décigramme de matière, on a observé les mêmes différences qu'en opérant sur la matière brute.

On a donc jugé inutile cette purification et on a étudié directement, comme il vient d'être dit, d'une part les composés bromés fournis par les huiles végétales siccatives, d'autre part les composés bromés produits aux dépens des huiles d'animaux marins. Mes prévisions se sont pleinement confirmées : les huiles végétales de lin, de chènevis et de noix ont toutes donné, avec le tétrachlorure de carbone, des solutions claires et limpides se troublant par refroidissement et abandonnant à la longue un précipité gélatineux plus ou moins important. En général, au bout d'une demi-heure, le précipité est apparent, mais avec l'huile de chènevis il faut plusieurs heures de repos pour obtenir un précipité beaucoup moins important qu'avec les huiles de lin et de noix. Ce précipité est souvent peu opaque, de sorte qu'il faut agiter le tube ou l'incliner pour l'apercevoir. Il suffit d'être prévenu de ce détail pour que sa présence ne puisse passer inaperçue.

Avec les huiles d'animaux marins : huiles de phoque, de baleine, de foie de morue, de foie de requin, de spermacéti, les liquides sont toujours opalescents et n'abandonnent que des traces de précipité cristallin, qui ne peuvent en aucun cas être confondus avec les précédents.

Après avoir expérimenté sur les huiles en nature, on a recherché si les mêmes caractères se retrouvaient sur les précipités produits dans les mélanges d'huiles.

A cet effet on a examiné les dérivés bromés formés dans les mélanges suivants :

Huile de ricin + 10 % d'huile de lin.
» de ricin + 10 » d'huile de requin.
» de ricin + 10 » d'huile de baleine.
» de coton + 10 » d'huile de baleine.
» d'olive + 10 » d'huile de lin.
» d'olive + 10 » d'huile de poissons.
» d'olive + 10 » d'huile de chènevis.

et on a constaté les mêmes propriétés et les mêmes différences caractéristiques avec une égale netteté. Il était par suite facile de distinguer, par cet essai rapide, à quel groupe d'huile on avait affaire.

Toutefois, comme dans les mélanges à 10 % d'huiles siccatives ou d'huiles d'animaux marins le précipité fourni par 1 centimètre cube d'huile est trop minime pour pouvoir être détaché du filtre et pesé, on a dû, afin d'éviter l'usage d'un volume trop grand d'huile, et par suite de quantités considérables de réactif bromé, se préoccuper d'effectuer cette différenciation en opérant seulement sur quelques milligrammes de produit. Le procédé suivant auquel je me suis arrêté, est applicable dans tous les cas aussi bien quand on opère sur les huiles siccatives ou de poissons pures, que sur leurs mélanges avec les huiles non siccatives ou demi-siccatives :

Mode opératoire. — Dans un tube à essais on place la matière grasse (0,25 cc. d'huile, s'il s'agit d'huiles siccatives ou de poissons à l'état de pureté et 1 centimètre cube s'il s'agit d'un mélange avec les huiles demi-siccatives ou non siccatives) (1).

On verse par-dessus vingt fois son volume du réactif composé de 4 volumes de nitrobenzine, 28 volumes d'acide acétique et 1 volume de brome, on agite pour rendre homogène et on abandonne au moins une demi-heure. On dispose alors un petit entonnoir sur une fiole conique, formant support, on y place un filtre et l'on jette dessus le liquide et le précipité (2), en obturant par une plaque de verre. De cette façon on n'est nullement incommodé par l'odeur du brome.

On laisse le liquide s'écouler à fond, on verse sur le filtre 2 ou 3 centimètres cubes d'éther sulfurique qu'on laisse couler à la partie supérieure du papier, on replace la plaque de verre et on laisse égoutter complètement. On essore maintenant le filtre entre les doubles de papier Joseph jusqu'à ce qu'il ne les tache plus, on l'ouvre et on l'abandonne une ou deux heures à l'air libre, après quoi on le replace sur un entonnoir propre que l'on dispose au-dessus d'un tube à essais. Dans un autre tube à essais on verse 5 ou 6 centimètres cubes de tétrachlorure de carbone qu'on chauffe sur une petite flamme jusqu'à l'ébullition et l'on verse le liquide bouillant sur le filtre qu'on arrose sur tout son pourtour. Le liquide filtré est lui-même porté à l'ébullition, rejeté sur le filtre, recueilli dans le premier tube à essais, porté à nouveau à l'ébullition et versé une dernière fois sur le filtre.

Grâce à ces trois lavages et filtrations, le liquide clair ainsi obtenu contient en dissolution assez de précipité pour pouvoir être utilement étudié. Lorsqu'il est opalescent, il indique la présence d'huiles d'animaux marins. On le recueille dans un petit vase en verre ou une petite capsule en porcelaine, préalablement tarés, on évapore à siccité complète au bain-marie et on pèse. Du poids du précipité on déduit la quantité de tétrachlorure à employer pour dissoudre ce précipité dans la proportion de 2,5 cc. de tétrachlorure par décigramme de substance ; soit V ce volume. Si, comme cela arrive, le résidu ne pèse que 7 ou 8 milligrammes, on doit employer un volume très faible de liquide, difficilement mesurable. Voici comment on y parvient : on prend un tube effilé qu'on remplit de tétrachlorure de carbone, on laisse tomber le liquide goutte à goutte dans une petite éprouvette jaugée en comptant les gouttes et on lit le volume correspondant à ce nombre de gouttes. On en déduit le volume moyen d'une goutte. Il est aisé maintenant de déterminer le nombre de gouttes N à mesurer avec ce tube pour avoir un volume V de liquide.

On prépare d'autre part un petit tube à essais fermé à un bout, long de 15 centimètres environ et large de 4 à 6 millimètres. On y laisse couler le nombre N de gouttes de tétrachlorure et, au moyen d'un trait de plume, on marque extérieurement le niveau de ce liquide qu'on rejette. On sèche l'encre dans la flamme pour en assurer la fixité. On dispose, d'autre part, au-dessus de ce petit tube, un entonnoir de 3 à 4 centimètres de diamètre, dont on a étiré la douille de façon à la réduire brusquement en pointe et l'on s'arrange de façon que la pointe pénètre un peu dans le tube. Ceci fait, on verse dans le vase qui contient la substance pesée 2 ou 3 centimètres cubes de tétrachlorure de carbone, on porte au-dessus d'une petite flamme de gaz en remuant constamment, et on verse le liquide chaud dans l'entonnoir. On rince le vase et l'entonnoir avec quelques gouttes de tétrachlorure de carbone. On a de cette façon recueilli dans le tube le précipité et un excès de solvant. On chauffe ce tube au-dessus d'une petite flamme de gaz, en ayant soin de l'incliner, d'*appliquer la chaleur à la partie supérieure du liquide* et d'agiter constamment le tube pour favoriser le départ du solvant. Si l'on a soin de se tenir un peu éloigné de la flamme, le liquide distille régulièrement sans surchauffe ; on continue jusqu'à ce que le tube étant ramené dans la position verticale, le liquide affleure au trait d'encre. On bouche alors le tube ou, ce qui est mieux, on le scelle à la lampe. Après 3 ou 4 heures de repos, on en examine le contenu qui peut avoir l'un des trois aspects suivants :

Liquide clair et limpide surmontant un un précipité gélatineux . . . . Précipité gélatineux occupant la totalité du volume	Le précipité bromé provenait d'une huile végétale siccative
Liquide opalescent, blanc ou jaunâtre renfermant parfois une trace de précipité lamellaire et brillant.	Le précipité bromé provenait d'une huile d'animaux marins
Liquide limpide non opalescent, dépourvu de précipité gélatineux ou parfois légèrement trouble	Huile de pieds d'animaux terrestres

Comme on le voit, si la différence est très nette pour les huiles siccatives et les huiles d'animaux marins, elle l'est moins pour les huiles d'animaux terrestres. Heureusement il est un bon moyen de les différencier. Lorsque le précipité bromé est dû à la présence d'huiles d'animaux marins, il se forme presque de suite après l'addition du réactif bromé à l'huile en essai. Avec les huiles d'animaux terrestres, il ne se forme qu'un trouble long à se résoudre en un précipité.

(1) On mesure l'huile au moyen d'un tube effilé comme il a été dit dans la première note.

(2) Avec l'huile de colza il faudra, avant de filtrer, rendre le liquide homogène en l'additionnant d'éther, comme cela a été dit dans la note précédente.

Le cas où il y aura lieu de différencier si le produit bromé est dû à des huiles d'animaux marins ou terrestres sera d'ailleurs fort rare, car les huiles de pieds ne donnent un précipité que lorsqu'elles sont pures ou dans un très grand état de richesse, l'intensité du précipité ainsi fourni n'est pas supérieure à celle donnée par une addition de 5 % d'huile d'animaux marins [1] ou d'huile de lin à des huiles non siccatives ou demi-siccatives.

Recherche de l'huile de résine dans les huiles minérales

Par **M. G. Halphen.**

En 1898, j'ai fait connaître [2] le résultat des essais que j'avais entrepris pour doser, dans les matières organiques, le brome d'addition, en utilisant les propriétés de l'acide phénique.

Au cours de ces essais, j'avais noté un certain nombre de phénomènes, spécialement des colorations qui me semblaient pouvoir être utilement appliquées en analyse. Parmi celles-ci, celle que donne l'huile de résine est particulièrement belle et intense et peut servir fréquemment à faire découvrir sa présence.

Toutefois, comme dans les mêmes conditions d'expérience, la plupart des huiles végétales et quelques huiles animales donnent, bien qu'à un degré infiniment moindre, des réactions colorées se rapprochant plus ou moins de celle de l'huile de résine, je me borne à indiquer qu'elle peut être encore employée dans de nombreux cas (à condition d'opérer comparativement et d'avoir un peu d'expérience) et qu'elle sera d'un bon secours pour faire découvrir l'huile de résine mélangée aux huiles minérales même à une dose inférieure à 10 %.

Lorsque, dans une solution d'huile dans le tétrachlorure de carbone ou l'éther de pétrole, on verse assez de brome (dissous dans les mêmes véhicules) pour que celui-ci soit en léger excès, puis qu'on ajoute à la liqueur une solution d'acide phénique absolu dans le tétrachlorure de carbone, il se produit, avec les huiles de résine et selon les conditions d'expérience, d'intenses colorations pourpres ou violettes tirant plus ou moins sur le bleu. Avec les huiles minérales, on n'observe que des colorations brunes ayant à peine un reflet violacé. La présence d'eau ou d'alcool empêche la réaction colorée de se produire ou contribue à la faire disparaître. Les substances qui la provoquent paraissent être les mêmes qui, dans l'huile de résine et dans les huiles grasses, donnent la réaction de Liebermann.

En effet, si, avant d'effectuer l'essai, on dissout l'huile dans l'éther de pétrole et qu'on la traite par l'acide sulfurique à 66°, la couche éthérée, décolorée au noir et filtrée, donne encore la réaction à l'acide phénique alors même que, comme c'est le cas quand on utilise les huiles grasses, il ne reste plus de proportions appréciables d'acides gras.

Si, au lieu d'opérer sur l'huile elle-même, on met en œuvre le résidu de l'évaporation d'alcool à 95° ayant été agité avec cette huile, on obtient des colorations plus marquées, attestant le passage dans l'alcool de la substance active, propriété qu'on peut utiliser quand, dans certain cas, on veut augmenter l'intensité de la réaction.

Il n'est pas indifférent d'employer les deux réactifs dans un ordre quelconque, bien qu'on obtienne finalement le même résultat avec des intensités moindres. Contrairement à ce que l'on pourrait supposer, le phénomène n'est pas dû uniquement à la présence d'acide bromhydrique naissant résultant de la réaction :

$$C^6H^6O + 6\,Br = C^6H^3Br^3O + 3\,BrH,$$

réaction assez comparable à celle que l'on pourrait attribuer au tétrabromure d'étain qui, lui aussi, donne des réactions colorées avec l'huile de résine ; car, si au lieu d'employer l'acide phénique, on utilise l'essence de térébenthine, fournissant également beaucoup d'acide bromhydrique, on n'obtient aucune réaction.

Il est indispensable que le brome réagisse sur le phénol en présence de l'huile ou de ses dérivés bromés. Si, en effet, on remplace le phénol par le tribromophénol et qu'on fasse ensuite agir ou non l'halogène lui-même, il n'y a aucune coloration.

Enfin les fonctions phénoliques ne semblent pas devoir jouir toutes des mêmes propriétés ; un essai fait avec une solution de résorcine, au lieu et place du phénol, a fourni un résultat négatif. Les meilleures conditions d'expérience sont les suivantes :

Mode opératoire. — Dans une capsule de porcelaine de 25 à 50 centimètres cubes, on place une seule goutte d'huile à essayer ; on verse dessus environ 2 centimètres cubes d'un réactif composé de 1 volume d'acide phénique *cristallisé* préalablement fondu et 2 volumes de tétrachlorure de carbone. On agite, le mieux avec un agitateur, pour déterminer la dissolution de l'huile, puis on imprime au liquide de l'huile un mouvement de rotation tel qu'il permette de mouiller, presque sur toute sa hauteur, la paroi de la capsule. On prend maintenant un flacon contenant : tétrachlorure de carbone 4 volumes, brome 1 volume et on l'incline de telle façon que les *vapeurs* (mais non le liquide) viennent tomber sur la paroi de la capsule presque au niveau du bord supérieur de celle-ci. Au fur et à mesure que ces vapeurs descendent, elles déterminent, tant à l'endroit où elles tombent que dans le voisinage, des phénomènes colorés qu'on rend uniformes, soit en déplaçant le flacon à brome le long de la paroi supérieure de la capsule, soit, plus simplement, en le tenant immobile et faisant simplement tourner la capsule autour de son axe vertical. Après 5 à 10 secondes, les phénomènes sont développés. Ils peuvent être groupés en quatre classes :

---

(1) Exception pour le spermacéti.

(2) *Revue de physique et de chimie*, p. 84.

I. Huiles donnant des réactions intenses. La couleur est :	Violette intense.	Huile de résine.
	Carmin mélangé de bleu pur ou de violet intense . .	Huile de résine. Huile de bois de Chine. Cette dernière donne souvent, en outre des teintes vert émeraude.
	Carmin pur ou virant uniformément au violet à peine indiqué	Huile d'animaux marins.
II. Huiles donnant des réactions bien marquées, mais peu intenses.	Carmin	Huiles animales. Arachide (irrégulier). Beurre de karité. Suintine. Beurre de vache.
III. Huiles donnant deux zones colorées, la supérieure plus ou moins violette et l'inférieure d'un beau bleu, mais peu intense.	Lin. Chènevis.	
IV. — Huiles donnant des réactions très faibles ou de nuances mal définies.	En général, toutes les autres huiles végétales.	

Voici les résultats obtenus :

NATURE DES HUILES :	
Non siccatives et demi-siccatives.	
Ricin.	Teinte neutre à peine marquée.
Olive à bouche	»
Olive de Smyrne pour graissage	Teinte neutre à peine violacée.
Arachide blanche ancienne	» à peine violacée.
» » autre	» carmin nette et bien indiquée.
» jaune	» neutre et très faible.
Coton jaune	» carmin faible, trace de violet.
» démargarinée	» à peine carminée.
» non démargarinée.	» à peine violacée.
Sésame	» neutre légèrement orangée.
» (autre)	» » à peine violacée.
Colza.	» légèrement brun violacée.
D'animaux terrestres	
Pieds de bœuf sans marque.	Teinte carmin très nette.
» de mouton (Artus).	» carmin légèrement violacée.
» de mouton	» carmin virant assez vite au violacé.
» de cheval blanche	» légèrement carmin.
Cheval de boucherie	» carmin légèrement violacée.
Siccatives	
Œillette	Teinte légèrement violette.
Noix industrielle.	» rose violacé sale.
» à bouche	» à peine violacée.
Lin	» à peine violacée, zone infér. bleu net.
» de 1895	» » »
» autre	» » »
Chènevis	» » »
Bois de Chine	Colorations très puissantes, faites de violet, de bleu, de rouge et parfois de vert. Dès que l'action du brome cesse, les couleurs se détruisent en passant successivement au bleu, au vert et à la teinte neutre à peine violacée.
» en partie oxydée, à aspect cristallisé.	
D'animaux marins	
Spermacéti D = 0 879.	Teinte carmin foncé assez puissante.
» D = 0 880.	» »
» (jaune).	» »
Phoque.	» puissante.
» de Russie (1900).	» puissante, légèrem. violacée.
Baleine Holter (1900)	» tirant légèrement au violet.
Foie de morue officinale	» puissante.
» industrielle	» »
(Acidité en SO^4H^2 — 2.41)	» »
Foie de requin	» » légèrement violacée.
Poissons	» pur et foncée.
Poissons du Japon (D = 0 924)	» légèrement violet.
Huile de suint (oléoline)	» sale pas très intense.
» d'œuf	Opérer en solution très étendue. Coloration carmin salie par du brun.

Minérales

Huile de vaseline blanche	Rien.
» minérale à cylindre	Teinte grise à peine violacée.
» »	« brune à peine violacée.
» minérale extra Splindle.	« brun rougeâtre faible.
» schiste d'Ecosse.	« brun à peine violet.

De résine

Huile de résine siccative (Capet)	Teinte violette foncée.
Huile de résine raffinée (Capet)	» »
Huile de résine siccative	Mélange de rouge et de bleu très intense.
» »	» »
» blonde.	Teinte violette foncée.
» brune	» » très foncée.
Huile de camphrier.	Rougit très légèrement,

Graisses

Beurre de karité	Teinte carmin bien indiquée.
» de vache	» pas très puissante.
Saindoux	» à peine orangée.
Suintine	» peu puissante.

Entre autres applications, on remarquera que l'emploi de cette réaction permet de simplifier en outre le procédé que j'ai indiqué pour reconnaître et distinguer les huiles siccatives et les huiles d'animaux marins dans les mélanges. En effet, quand le réactif bromé aura indiqué la présence de ces groupes d'huiles, il suffira de faire intervenir le réactif phéniqué pour déterminer, dans la plupart des cases avec une très grande rapidité, auquel des deux on a affaire (1).

Sur l'exécution de la réaction de Halphen.

Par le Dr **A. Steinmann**.

(*Journal Suisse de Chimie et Pharmacie*).

La réaction de Halphen qui permet de déceler la présence de faibles quantités d'huile de coton dans un mélange d'huiles est une des plus sûres et des plus élégantes parmi celles dont on fait usage dans l'analyse des huiles.

D'après Halphen, l'opération consiste à chauffer, dans un bain-marie ordinaire ou saturé de sel marin, un mélange à parties égales de l'huile à examiner, d'alcool amylique et d'une solution à 1 % de soufre dans le sulfure de carbone. En présence d'huile de coton il se produit au bout d'un quart d'heure une coloration rouge ; lorsque ceci n'a pas lieu on doit encore ajouter du sulfure de carbone soufré et recommencer le chauffage. Lorsqu'en réitérant cette opération il ne se produit pas de teinte rouge, l'absence d'huile de coton est démontrée.

On a essayé de supprimer l'emploi de l'alcool amylique, lequel, au premier abord, ne semblait agir que comme simple dissolvant, étant donné que le chauffage de l'huile avec la solution de soufre produisait déjà la réaction rouge en présence d'huile de coton (2) ; on dut bientôt constater qu'en l'absence d'alcool amylique la réaction était beaucoup plus lente, moins intense et par conséquent moins sensible (3). L'action de ce dernier corps n'est, du reste, pas encore expliquée.

Le chauffage d'un mélange renfermant du sulfure de carbone, tel qu'il se pratique dans la réaction de Halphen, présente des inconvénients ; le liquide bout et tend à être projeté au dehors, l'odeur qui se dégage est très désagréable et, si l'on fait beaucoup d'essais à la fois, les vapeurs de sulfure de carbone risquent de prendre feu.

On a cherché à éviter ces désagréments en chauffant le mélange dans un ballon ou une éprouvette muni d'un long tube servant de réfrigérant : Ce dispositif a deux désavantages ; il est encombrant et la température à laquelle monte le liquide en ébullition reste plus basse que celle du bain-marie à cause du point d'ébullition du sulfure de carbone, ce dernier retombant constamment dans le récipient. Il en résulte que la réaction est moins rapide.

J'ai essayé d'un autre mode de faire qui ne me paraît pas avoir les défauts cités plus haut, tout en

---

(1) Nous sommes heureux de remercier MM. Capet, Ferdinand Jean et Livache qui ont bien voulu mettre à notre disposition des échantillons d'huiles types.

(2) *Zeitschrift für öffentliche Chemie*, 1899, p. 106.

(3) *Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs und Genussumittel*, 1901, p. 25.

ayant les avantages de rapidité et de sensibilité de la méthode classique de Halphen. Il consiste à faire la réaction soit en tube scellé, soit dans une éprouvette assez épaisse munie d'un bouchon de verre maintenu à l'aide d'une ficelle. Voici comment l'on procède :

On prend un tube de verre ordinaire de 10 à 12 millimètres de diamètre extérieur et dont les parois ont au moins 1 millimètre d'épaisseur. On en prépare des tubes fermés et légèrement renflés d'un côté et étirés de l'autre côté en un tube pas trop petit (1/2 à 1 millimètre de diamètre). La longueur de chaque tube peut varier de 8 à 12 centimètres.

D'autre part, on fait le mélange d'huile, d'alcool amylique et de sulfure de carbone soufré ; on le met dans une petite capsule et on l'introduit dans le tube en plongeant la pointe de celui-ci, préalablement chauffé, dans le liquide. Ce dernier est aspiré par la contraction de l'air et l'on arrête l'introduction du liquide dès qu'il occupe à peu près le quart du volume du tube. On ferme à la lampe et l'on place le tube scellé dans un bain-marie.

Lorsque l'on a une série d'essais à faire, il suffit de mettre les tubes dans une de ces corbeilles en fil de fer qui servent aux bactériologistes pour tenir leurs tubes de cultures. On plonge le tout dans le bain-marie en ayant soin de noter dans quelles cases du panier se trouvent chacun des essais.

Le danger d'une explosion des tubes est très faible si l'on se sert de tubes des dimensions indiquées et si l'on a soin de les mettre d'abord dans le bain-marie froid que l'on chauffe ensuite. Pour éviter tout risque, il suffit, soit de regarder les tubes chauds à travers une glace, soit de ne les examiner qu'une fois refroidis.

Dans ces conditions, les expériences faites ont prouvé que la réaction avait lieu aussi rapidement et était tout aussi sensible que dans le mode de faire classique de Halphen. Par contre, les inconvénients de ce dernier procédé ne se font pas sentir. En effet, il n'y a pas à craindre de projection de liquide, l'odeur désagréable est complètement supprimée, la température atteinte par le mélange est celle du bain-marie, ce qui n'arrive pas dans le procédé où l'on emploie un tube réfrigérant et enfin il n'y a pas à risquer une inflammation des vapeurs qui se dégagent. De plus, on peut chauffer les tubes aussi longtemps qu'on le désire, sans avoir à renouveler l'addition de sulfure de carbone comme cela est le cas dans la méthode habituelle ; on sait, par expérience, que la quantité de sulfure de carbone ajoutée est largement suffisante pour provoquer la réaction, à la condition qu'il ne soit pas chassé par volatilisation.

Comparaison entre les indices de brome et d'iode de différentes huiles.

Par MM. **H. T. Vulté** et **L. Logan**.

(*Journal of the American Chemical Society*, XXIII p. 159.)

Au point de vue de la précision, l'indice de brome présente un certain nombre d'avantages sérieux Le plus souvent, les erreurs qu'entraîne la détermination de cet indice sont déterminées par un travail défectueux, tandis que l'indice d'iode est sous l'influence directe d'un grand nombre de facteurs étrangers, parmi lesquels il convient de signaler le changement de température qui se manifeste pendant le temps, beaucoup plus long, qu'exige la détermination de l'indice d'iode. De plus, lorsqu'il s'agit de l'indice de brome, on peut facilement déterminer, au moyen d'iodate de potassium, la perte de brome par substitution, tandis que cette détermination n'a que peu de valeur, dans le cas de l'indice d'iode.

Voici les détails sur les méthodes que nous avons suivies, pour la détermination des indices de brome et d'iode.

Indice d'iode. — La solution de chlorure mercurique, ainsi que la liqueur d'iode, ont été préparées suivant la méthode originale d'Hübl, c'est-à-dire de telle manière qu'une molécule de chlorure mercurique au moins corresponde à 2 atomes d'iode. Il a été fait usage d'une solution déci-normale d'hyposulfite, et son titre a été établi au moyen de bichromate de potassium. Parties égales des deux premières solutions ont été mélangées et abandonnées, à l'obscurité, pendant 12 heures. Nous avons employé, pour cette opération, des fioles coniques, en verre mince, munies de bouchons en verre et offrant une petite gouttière. La portion pesée d'huile a été dissoute dans 10 centimètres cubes de chloroforme et additionnée de 25 centimètres cubes de mélange d'Hübl préparé comme il vient d'être dit ; la fiole a été alors fermée en remplissant la gouttière d'une solution d'iodure de potasium, et le tout a été abandonné, à l'obscurité, pendant 24 heures.

Un essai à blanc a été fait, en même temps. Le mélange iodé a été ensuite additionné d'iodure de potassium, en quantité suffisante pour empêcher une précipitation, et les contenus des deux fioles ont été titrés à l'hyposulfite de sodium. Pendant l'opération du titrage, les fioles ont été fréquemment secouées, de manière que la couche de chloroforme se décolore peu à peu et indique ainsi nettement l'approche du terme du titrage. Aussitôt que ce point a été atteint, on a ajouté quelques gouttes d'empois d'amidon. Il convient d'ajouter l'indicateur aussi tard que possible, pour éviter une carbonisation.

Indice de brome. — La détermination de cet indice a été faite d'après le procédé de Mc Ilhiney (1), si ce n'est qu'on a attendu, avant de faire le titrage, trente minutes, au lieu de vingt. Ici la fin de la réaction est moins facile à saisir que dans la détermination de l'indice d'iode, parce que la teinte jaunâtre qu'acquiert la liqueur masque quelque peu la décoloration du bleu d'amidon. Il y a lieu de noter aussi

(1) *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1899, XXI, 1084.

que, vu l'instabilité plus grande du brome que de l'iode, le produit d'addition se décompose plus facilement, et par conséquent la liqueur a une tendance plus forte à se récolorer, après la décoloration. C'est pourquoi il faut effectuer le plus rapidement possible la détermination de l'indice de substitution.

On trouvera plus bas une table dans laquelle sont réunis les résultats obtenus avec quinze huiles différentes. Les huiles examinées ont été divisées en cinq classes, suivant leurs propriétés caractéristiques. Dans la première classe, comprenant huit variétés d'huiles, la différence entre les indices d'iode et de brome est négligeable, et, allant plus loin, on peut dire, d'une manière générale, que tel est également le cas de toutes les huiles végétales de constitution simple, auxquelles on peut réunir les huiles de baleine et de lard.

L'huile de sperme, de nature cireuse, forme une classe séparée, et fournit des indices irréguliers.

La classe, comprenant les huiles de colza et de ricin, offre des caractères bien tranchées. Dans l'huile de colza, la substitution semble être plus profonde avec l'iode qu'avec le brome, ce qui est probablement dû au temps plus long que nécessite la détermination de l'indice d'iode. Il est possible aussi que des traces de soufre, provenant de l'opération de l'épuration, exercent une certaine influence sur l'action de l'iode sur cette huile. Avec l'huile de ricin, le groupe dihydroxylé pourrait déterminer une oxydation, cause de la différence entre les deux indices.

La structure complexe des trois huiles de poissons, réunies dans la cinquième classe, entraîne probablement une absorption de brome secondaire qui, bien que n'appartenant pas au produit de substitution, intervient dans l'augmentation de l'indice de brome.

Huiles	Iode	Iode calculé	Différence moyenne	Différence Indices les plus voisins
I. Huile d'olive	79,70-80,40	80,31	0,26	0,09
» de coton	97,50	97,41-97	0,295	0,09
» d'œillette	127,98-128,55	128,37	0,055	0,28
» de lin	155,12-155,52	154,80	0,52	0,32
» d'amandes douces . . .	90,53-89,64	90,20-89,64	1,08	0,33
» d'arachide	100,71-100 76	101,26	0,523	0,50
» de baleine	128, »	127,45-127,38	0,585	0,50
» de lard.	76,99-77,36	76,03-75,88	1 22	0,96
II. Huile de sperme	79,95-77,76	82,39-82,08	2,422	2,13
III. Huile de colza	103,69-103,37	99,93-98,56	4,60	4,17
» de ricin	86,32-87,15	78,74-78,71	8,01	7,58
IV. Huile de phoque	93,31-93,99	103,09-103,74	9,765	9,10
» de foie de morue . . .	122,09-122,79	132,86-132,18	10,08	9,39
» de Menhaden	176,5-175,65	186,94-186,86	10,825	10,36
V. Huile de résine	59,67-58,95	10,60-10,26	48,845	48,35

Le tableau suivant indique les indices de substitution de celles parmi ces huiles qui sont surtout à même de donner naissance à des produits de substitution : On voit que ce tableau ne comprend que six des quinze huiles examinées.

Huiles	Brome total	Indice d'addition	Indice de substitution
Huile de foie de morue	85,16-84,67	84,52-84,09	0,63-0,58
Moyenne	84,91	84,305	0,605
Huile de Menhaden	120,10-120,30	118,88-118,93	1,22 1,27
Moyenne	120-15	118,905	1,245
Huile d'amandes douces.	59,54-59,15	57,38-57,02	2,16 2,13
Moyenne	59,345	57,20	2,145
Huile de sperme	54,61-54,56	52,41-52,21	2,20-2,34
Moyenne	54,585	52,31	2,27
Huile de ricin	52,62-52,80	50,09-50,07	2,53-2,73
Moyenne	52,71	50,08	2,63
Huile de résine	108,67-109,23	6,74-6,47	101,93 102-76
Moyenne	108,90	6,605	102,345

Il convient de faire remarquer que quelques-unes des huiles examinées ont été un peu rances, et c'est par ce fait probablement que l'huile d'amandes douces offre un indice de substitution.

FERMENTATIONS

Quelques lois de la multiplication des levures.

Par **M. Delbrück**.

(*Wochenschrift für Brauerei*, 1903, 25.)

1° Dans des conditions identiques et notamment pour des moûts de même composition, il existe à la fin de la fermentation toujours le même nombre de cellules de levure par unité de volume.

2° Pour cette raison, la récolte finale est indépendante de la quantité de levure à la mise en levain, il y a seulement un développement plus grand si la mise en levain est faible, un accroissement moindre si la mise en levain est forte.

3° La cause de ce phénomène est que les cellules exercent l'une contre l'autre une action perturbatrice : chaque cellule active, se réserve un certain espace, dans lequel, elle ne laisse développer aucune nouvelle cellule.

C'est qu'en effet les produits d'excrétion de la levure sont toxiques pour elles-mêmes; dans cette catégorie figurent l'alcool, l'acide carbonique, et aussi les alcools supérieurs, les produits de transformation des matières azotées.

Comme l'acide carbonique se dégage pour la plus grande partie, c'est l'alcool qui devient le facteur le plus considérable : toutefois dans les fermentations basses, ou effectuées à température peu élevée, c'est l'inverse, car il y a peu d'alcool et beaucoup de gaz carbonique ; or, l'acide carbonique est dix fois plus toxique que l'alcool pour la levure.

4° Les diverses races de levure sont inégalement sensibles à l'alcool et à l'acide carbonique, c'est pourquoi le développement s'arrête plus ou moins tôt avec différentes levures, naturellement d'autres produits diffusés par la levure peuvent aussi jouer un rôle.

5° La première règle énoncée plus haut ne s'applique que si les cellules sont maintenues en suspension dans le liquide, de façon à avoir une répartition régulière. Si une partie de la levure est enlevée par écumage, on le dépose, le développement de celles qui restent en suspension est augmenté, puisqu'elles ont plus de place à leur disposition ; mais cette facilité ne persiste que jusqu'au moment où la dose d'alcool ou d'acide carbonique limite est atteinte. Comme l'alcool et l'acide carbonique sont également répartis dans le liquide, leur influence n'est pas modifiée par le dépôt d'une partie des cellules. Il n'existe pas d'expériences, déterminant si la séparation systématique d'une partie des levures formées produit un développement plus considérable des cellules.

6° L'expérience principale sur laquelle se fonde la loi indiquée est basée sur l'ensemencement d'un volume donné de moût par des quantités différentes de levure. L'examen microscopique montre que si la mise en levain est faible, toutes les cellules, bourgeonnent et fournissent une ou plusieurs cellules nouvelles ; si la mise en levain augmente, une partie seulement des cellules bourgeonne (les individus les plus vigoureux) ; enfin si l'on emploie, par exemple, un poids de levure pressée répondant au 1/10 du poids du liquide ; il n'y a plus aucun développement. Cette expérience se conduit facilement au laboratoire, mais elle concorde avec les observations pratiques faites en brasserie et distillerie.

7° Si l'on considère des moûts de composition différente, des différences se manifestent. Dans les liquides très dilués, le nombre des cellules par unité de volume est faible, car les aliments manquent. Le nombre des cellules augmente avec la richesse nutritive, mais seulement dans les limites où le développement n'est pas gêné par l'alcool.

En général, 4 % d'alcool en poids suffisent pour empêcher la reproduction. Les moûts dont la concentration permet une teneur en cellose très forte, ne donnent pas une quantité de levure proportionnelle à leur valeur alimentaire. Pour obtenir le maximum de levure, il faut donc que le litre alcoolique n'atteigne pas cette limite. Aussi les fabriques de levures emploient-elles des moûts à environ 7 % d'extrait.

8° Par un accès d'air plus grand, soit en opérant sur des liquides en couche mince, soit en injectant de l'air, la formation de levure est augmentée. L'action favorable de l'oxygène s'exerce d'autant mieux, que l'on a obtenu plus de cellules avant d'avoir atteint le litre alcoolique limite.

9° L'agitation, surtout au début, influe aussi sur le développement des cellules, en effet, les produits d'excrétion exercent leur action, non seulement localement, mais encore sur les cellules de la mise en levain. Par l'agitation les cellules sont déplacées et soustraites à l'action immédiate des produits de désassimilation elles peuvent alors arriver dans une partie du liquide où elles trouvent des matières alimentaires utilisables dans leur développement.

10° Cette agitation initiale peut être provoquée par un vagueur ou bien aussi par le nombre des cellules de mise en levain et par la manière dont celle ci est effectuée. Une faible mise en levain donne un faible développement, parce que le mouvement est trop peu considérable, le dégagement d'acide carbonique étant trop petit. Si l'on emploie non de la levure pressée, mais un liquide déjà en fermentation, l'agitation se produit et pour plusieurs raisons : le levain, étant mélangé à une fraction du liquide, les cellules sont en excès, et il y a une fermentation vigoureuse et une agitation énergique ; celle-ci se communique au moût restant, qui reçoit un liquide contenant déjà de l'acide carbonique et toutes les cellules se mettent à bourgeonner. C'est donc la fermentation continue qui fournit le plus fort dé-

veloppement, en mettant un poid de levain dans la cuve, et alimentant d'une façon continue, en 24 heures par exemple avec du moût.

11° La nature et la quantité des produits excrétés par la levure dépendent de l'état physiologique de la cellule. La formation de levure dépend donc aussi de cet état.

Le rôle des enzymes dans la vie de la levure.

Par **M. Delbrück.**

(*Woch. fur. Br.*, 1903, p. 65.)

I. — Diastases et peptases.

Dans l'étude de cette question, on a eu en vue les enzymes des hydrates de carbone et celui de la fermentation, la zymase, et c'est tout naturel, car ils travaillent ensemble quand il s'agit de l'action fermentative de la levure, utilisée pratiquement. La zymase est aidée par les diastases de la levure, puisque le saccharose et le maltose doivent respectivement subir l'action hydrolysante de la sucrase et de la maltase.

Comme différence entre les races Saaz et Frohberg, nous avons montré que la levure Frohberg contient une maltodextrinase, changeant la maltodextrinase en sucre fermentescible, le glucose, tandis que la levure Saaz possède seulement une maltase.

Toutes deux renferment une sucrase puisqu'elles invertissent également la saccharose.

Dans les levures Pombe et Logos, il y a, en outre, une dextrinase, puisque ces races attaquent la dextrine. Enfin, les levures japonaises et chinoises, comme l'amylomyces Rouxii saccharifient l'amidon et le fermentent par leurs propres moyens, c'est-à-dire, qu'elles possèdent une diastase agissant sur l'amidon que nous appellerons amylase. La zymase n'opère seule que dans les solutions de glucose et c'est pourquoi l'apiculatus ne fermente que ce sucre, et non pas la saccharine, ni la maltose, parce qu'il ne sécrète pas de diastases.

Le groupement des races de levure, d'après leur activité fermentative, c'est-à-dire, indirectement d'après les diastases, est la seule classification intéressant la pratique, car elle fournit seule l'explication des diverses manières dont se comportent ces levures.

Le cas est autre pour les enzymes agissant sur les albuminoïdes. Nous nommerons ceux-ci non pas endotrypsine, mais peptase pour conserver l'analogie avec la peptase du malt.

D'après nos recherches, il est certain que les diverses levures se différencient par leur activité peptasique comme par leur capacité diastasique et il n'est pas douteux qu'au point de vue pratique, l'action peptatique des levures de cultures soit plus importante que leur énergie diastasique. On sait en effet maintenant que l'atténuation finale des moûts dépend beaucoup moins de la teneur en sucre fermentescible qu'on ne le croyait d'abord. Les levains cessent de fermenter, à un moment où l'atténuation est encore faible et se déposent bien avant la disparition des matières fermentescibles, sucre, maltose, etc.

Pour cette observation remarquable, la cassure est décisive ; le fait que la levure se réunit par paquets dans la cassure dépend de diverses circonstances, mais avant tout de son activité peptasique ; en effet la cassure est motivée par l'agglutination des cellules entre leur surface devenue visqueuse, les levures à forte action peptasique sont moins visqueuses superficiellement parce que cette matière est dissoute par la peptase.

Cette viscosité manquant, les levures ne forment plus de paquet et il n'y a plus de cassure ; donc les levures peptasiques sont pulvérulentes ; les levures à cassures sont, au contraire, pauvres en peptase.

Je me reporte pour cela aux courtes notices du Dr Lange dans le *Jahrbuch*, 1902, p. 11 et à mon propre travail sur l'atténuation publié dans ce même volume.

Lange a montré qu'une levure à cassure pouvait être convertie en levure pulvérulente en la faisant travailler à plus haute température, parce qu'on exalte ainsi l'action de la peptase.

Pour la brasserie, les peptases de la levure acquerront une plus grande importance encore si nous pouvons montrer que le moelleux à la mousse est sous la dépendance de ces enzymes.

C'est une erreur de croire que les peptases de la levure agissent seulement dans les cellules, la dissolution de la matière visqueuse des parois, montre que cette action s'étend aussi aux enveloppes extérieures. Si les peptases peuvent attaquer les albuminoïdes du moût, les albumoses seront réduites et la mousse comme le moelleux diminueront (1).

Ceci concorde parfaitement avec les observations pratiques ; les levures pulvérulentes sans cassure, donnent une forte atténuation et des bières sèches, peu moelleuses, tandis que les levures à cassure fournissent du moelleux et peu d'atténuation. Il ne faut pas en conclure que dans tous les cas, les levures peptasiques produiront une bière vide, mais il faudra considérer la composition du moût et la levure.

Les moûts riches en albumoses permettent l'usage d'une levure peptasique, sans que l'on ait à craindre des bières sèches, tandis que les moûts riches en amides, ou la désagrégation des albuminoïdes est poussée très loin et ne supporteront pas ces levures peptasiques.

---

(1) Pour l'action de diverses races de levure sur les matières azotées du moût. Voir mon travail dans *Woch. fur. Br.*, 1893, p. 810.

II. — Les enzymes de digestion comme auxiliaires des oxydases

Dans les considérations précédentes nous avons envisagé les enzymes comme auxiliaires de la levure, dans la mesure ou leur activité se porte à l'extéreur de la cellule. Dans ce cas, on peut parler d'enzymes de digestion. Car les diastases et la peptase de la levure ne font autre chose que de préparer l'alimentation de la cellule et la dissolution de l'enduit visqueux des membranes peut-être admis comme un phénomène secondaire.

Qu'arrive-t-il maintenant pour l'action des enzymes à l'extérieur ? Elle doit être plus importante que celle exercée à l'intérieur, puisque les enzymes sont en général peu diffusibles (sauf l'invertase).

Nous avons d'abord le dédoublement des sucres qui ont pénétré dans la cellule et qui sont changés par les diastases en glucose, celui-ci étant ultérieurement converti par la zymase en alcool et acide carbonique. Je n'ai pas interdit de penser que cette même préparation à l'état de glucose doive se produire pour les oxydases ; en d'autres termes, les oxydases ne peuvent peut-être pas attaquer directement la maltose et la saccharose, mais seulement le glucose.

Nous pouvons considérer ces deux enzymes zymase et oxydase, comme des enzymes d'énergie parce qu'ils rendent de l'énergie libre à l'état de chaleur (1). Nous aurions donc, aussi pour les enzymes d'énergie, oxydase et zymase, l'action préparatoire des diastases.

Mais nous avons encore à considérer d'autres substances soumises à la respiration : nous pouvons bien admettre que les matières azotées y interviennent, étant d'abord dédoublées en amides et hydrates de carbone ; ceux-ci sont brûlés ou fermentés et les amides comme l'alcool et l'acide carbonique se répandent par diffusion dans le liquide.

Si cette vue est exacte, la peptase intervient nécessairement en effectuant les transformations préalables des albuminoïdes en amides et hydrates de carbone.

La matière grasse existe dans la levure et, d'après ce que nous savons de la respiration végétale et animale, elle doit jouer aussi un rôle dans la respiration. La graisse se trouve en gouttelettes comme retenue dans la cellule ; elle est dédoublée par un enzyme, la lipase, en acides gras libres et glycérine.

Depuis longtemps j'ai émis l'idée que la glycérine existant dans les liquides fermentés provenait de l'action de la lipase sur la matière grasse de la levure. La graine étant une retenue pour les dépenses d'énergie de la cellule, est dédoublée par la lipase et fournie à l'oxydase comme aliment respiratoire. L'oxydase n'en peut tirer parti que si le liquide est fortement aéré ; si l'oxygène manque, la lipase effectue néanmoins son travail et la glycérine se diffuse dans le liquide fermenté. On pourrait vérifier cette vue sur la nutrition de la levure. en opérant sur des moûts, mis en levain avec la même forte quantité de levure et en comparant les doses de glycérine, d'une part avec aération limitée, d'autre part avec grande aération ; dans ce dernier cas, ce bain de glycérine devrait être plus faible.

Je ne puis donner aucune indication certaine sur le sort des acides gras, formés en même temps que la glycérine ; ils seront respirés, peut-être faut-il voir dans l'acide succinique l'acide résidu du dédoublement des matières grasses.

III. — Le glycogène

Le glycogène appartient aussi aux matières que les diastases préparent pour la respiration ou les besoins de la cellule.

Nous devons à Henneberg une étude détaillée des conditions où le glycogène apparaît ; c'est dès lors d'une alimentation riche en sucre. L'apparition du glycogène est si irrégulière, ce corps disparaît si rapidement que Henneberg ne croit guère possible de lui attribuer une signification comme matière de réserve.

Si cette opinion de Henneberg est exacte et que le glycogène n'ait pas de sens comme réservé pour la nutrition des levures au point de vue pratique, cet élément a une importance d'autant plus grande au point de vue de l'action des enzymes, Henneberg, sur mon indication, a publié (*W. fur Br.*, 1902, 781) un seul travail et mentionne que toutes les races de levure ne se comportent pas de la même façon pour la production de glycogène, j'avais attiré spécialement son attention sur ce point de vue sur l'Apiculatus.

Je crois qu'on peut d'avance refuser à l'Apiculatus le pouvoir de créer du glycogène, car cette levure ne possédant point d'enzyme à hydrate de carbone, serait incapable de redissoudre le glycogène une fois formé.

Cette vue théorique a été vérifiée de la manière la plus intéressante. Bien que l'on ait trouvé du glycogène dans quelques cellules isolées, il y a un écart frappant à cet égard entre l'Apiculatus et les autres races et nous pouvons en général considérer l'Apiculatus comme une race qui ne forme pas de glycogène.

Les autres levures possédant des diastases énergiques font du glycogène et cela parce qu'en cas de besoin il leur est possible de le saccharifier immédiatement et de l'utiliser.

Nous avons donc dans la présence de certaines réserves un indice de l'aptitude des cellules à former certains enzymes, l'absence du glycogène ne m'indique pas l'absence d'enzyme capable de dissoudre cette substance, mais l'incapacité de la cellule à produire ces enzymes.

---

(1) Je distingue les enzymes de transformation (ou de digestion), les enzymes productives d'énergie (ou Kraftenzyme), comme la zymase, l'oxydase, et les enzymes de protection ; à ces derniers appartient aussi la zymase. Car l'alcool et l'acide carbonique sont des armes pour la levure.

IV. — Les produits de transformation non utilisables immédiatement

Dans ce qui précède, nous avons envisagé le travail simultané des divers enzymes. Au point de vue de la production d'énergie, il montre que les hydrates de carbone, la matière grasse et les albuminoïdes interviennent. Les cellules diffusent inversement des substances qui ne sont plus utilisables, ou du moins ne peuvent pas être employées à ce moment.

L'alcool ne doit donc pas être considéré comme complètement inutilisable pour la levure.

Comme Kruis l'a montré, la levure consomme de l'alcool, quand le sucre manque et qu'il y a beaucoup d'oxygène présent ; cet alcool est respiré à dessein ; ceci permet d'expliquer la présence des traces d'acide acétique existant dans toutes les fermentations ; de même l'aldéhyde, premier produit d'oxydation de l'alcool apparaît aussi en quantités non négligeables.

Pfeffer a émis l'idée que seul l'acide carbonique est le produit final de la vie de la levure et que la formation d'alcool n'est qu'une première phase, étant simplement une préparation à une oxydation plus complète.

Quand l'alcool quitte la cellule, il n'est que temporairement inutilisable et il ne s'en forme que peu ou pas, lorsque la cellule manquant de sucre et fortement oxygénée peut se consommer comme aliment.

Dans la même catégorie des matières non immédiatement utilisables, on peut ranger les amines, la leucine, la tyrosine, l'acide succinique et la glycérine.

V. — L'utilité des enzymes a l'intérieur de la formation du plasma

L'activité de la levure, de la production d'énergie, se manifestent seulement en vue d'un but plus élevé, savoir la création de substances devant être utilisées pour le développement et la création de cellules jeunes. C'est donc en somme la conservation de l'espèce qui est ce but final des transformations effectuées.

Nous devons nous demander quelle relation existe entre le but et le travail des enzymes : les hydrates de carbone formeront de la cellulose et les matières azotées contribueront à la production du plasma.

On pourrait supposer que les hydrates de carbone conviennent d'autant mieux qu'ils sont plus voisins de la cellulose et que les matières azotées seront d'autant mieux employées, qu'elles se trouveront à un état diffusible, mais rapproché de ces albuminoïdes à molécule complexe.

D'autre part, nous savons que la levure préfère les albuminoïdes très dégradés, jusques et y compris les amides, et même l'azote ammoniacal d'après Pasteur. Hayduck a montré que l'asparagine formait probablement le rôle principal dans la nutrition de la levure et on a constaté récemment que la leucine, la tyrosine et d'autres substances pouvaient remplacer l'asparagine.

La leucine et la tyrosine ont été considérées jusqu'ici comme des produits de transformations de la levure se formant, par exemple, dans l'auto-digestion et constituant des résidus. D'après ce qui précède cette opinion doit être abandonnée ; l'auto-digestion n'est pas un acte de la destruction, mais le processus normal de la vie de la levure et toute création de cellules nouvelles suppose une désagrégation des aliments azotés. Ceux-ci peuvent provenir de l'extérieur, on se trouve déjà dans la cellule provenant de ses réserves.

Nous avons appris à considérer comme réserves, le glycogène et la matière grasse, et nous en arrivons à ranger dans la même catégorie l'albumine : il est possible qu'une forme particulière d'albuminoïde forme seule réserve, mais on peut aussi penser que le plasma lui-même est décomposé pour la création de cellules jeunes.

Nous devons nous rappeler à ce sujet que la levure peut en venir à former de nouvelles cellules sans qu'on lui fournisse d'aliment azoté.

Si on introduit dans une solution sucrée, contenant le mieux des sels minéraux, de la levure avec forte aération, chaque cellule bourgeonne. La peptase fonctionne à l'intérieur des cellules et transforme soit l'albuminoïde de réserve, soit le plasma, en matière utilisable.

La leucine et la tyrosine sont donc de simples produits de transformation, libérés quand la peptase agit sans utilisation correspondante sur les albuminoïdes et la leucine et la tyrosine sont alors rejetées à l'extérieur, comme non immédiatement susceptibles d'emploi.

Si, au contraire, la levure bourgeonne et que l'énergie nécessaire lui soit fournie par une forte aération les produits de transformation de l'albumine sont immédiatement convertis en plasma pour les cellules jeunes. Nous avons ainsi une image très intéressante du rôle des enzymes dans la vie de la levure.

Une comparaison avec la germination des grains, éclairera ces faits : Les enzymes intervenant dans ce phénomène sont surtout destinés aux usages externes et ils solubilisent les réserves de l'endisperme mais l'embryon peut aussi, comme l'ont montré les savants anglais, se développer à l'aide de substances accumulées dans les tissus, et malgré cela les enzymes conservent leur activité dans l'embryon séparé de l'endisperme.

Dans la levure, nous avons aussi cette même séparation du travail des enzymes : service extérieur, quand ils rendent assimilables les substances empruntées au milieu : service intérieur quand les enzymes se doublent aux aliments contenus dans les cellules ou mobilisent les réserves.

VI. — La vie et la mort

Nous avons montré la diversité des fonctions dans la cellule et l'harmonie qui doit régner entre elles pour arriver ainsi à l'entretien de la vie ; il nous reste à examiner l'organisation même de la cellule.

Le *noyau*, centre de la vie, est entouré et protégé par le *plasma*, d'où naissent suivant les besoins, les

enzymes utiles. Ceux-ci travaillent dans le sac cellulaire et opèrent sur les matières qui ont pénétré par diffusion dans ce sac ou sur celles qui proviennent des réserves. Le tout est entouré et protégé par les membranes que les enzymes peuvent traverser.

Le noyau n'est pas seulement le siège de la vie, de sa substance dépend l'espèce d'organisme et nous pouvons même dire la race. Dans le cas du bourgeonnement, une partie du noyau doit passer dans la cellule jeune et cela assure la conservation de la race avec ses caractères héréditaires, de nouvelles races prennent naissance, par croisement de ces confusions de plusieurs noyaux.

Dans la sporulation, le noyau se segmentant nous avons la manifestation des fonctions sexuelles, car les fragments ne sont probablement pas identiques ; ils peuvent se réunir pour la reproduction. En ce qui touche cette interprétation du noyau, on peut voir *Woch. fur Br.*, 1902, p. 431. « Nouvelles recherches sur la sexualité des levures ».

Pour nous, la race se caractérise par l'aptitude du plasma à former des enzymes et la différenciation des races au point de vue pratique est liée au travail des enzymes, il faut y ajouter la production de nouvelles substances cellulaires, qu'elle vienne du plasma ou d'une reversion du travail des enzymes.

Dans la régulation de la simplification ou de la complication des molécules se trouve le réglage de la vie, celui-ci ne peut exister que si le dédoublement est compensé par une certaine condensation ; c'est la température qui joue un des plus grands rôles, dans cet équilibre nécessaire, de sorte que les conditions de la vie dépendent pleinement de la température, celle-ci étant dans une relation déterminée avec les circonstances de nutrition.

Aux températures très basses, la vie est comme suspendue ; si la température s'élève, des enzymes prennent naissance et les phénomènes de dédoublement et de condensation doivent apparaître simultanément. L'oxygène de l'air est à cet égard un excitant de première valeur ; si grâce à lui le dédoublement augmente, la quantité de résidus non immédiatement utilisables diminue : au contraire, en l'absence d'oxygène, la cellule évacue l'alcool, l'acide carbonique, l'acide succinique, la glycérine, la leucine, la tyrosine, etc.

La vie consiste dans ce mouvement des matières, à température croissante, la formation et l'activité des enzymes augmentent et, si les matières venant de l'extérieur font défaut, l'équilibre est maintenu par des dédoublements à l'intérieur de la cellule. Dans ce milieu riche, la levure supporte de hautes températures jusqu'à 35° sans souffrir sensiblement et à 27°,5 elle atteint son maximum d'énergie comme reproduction et fermentation ; si, au contraire, on la conserve à cette même température pressée ou sous l'eau, elle se détruit bientôt par auto-digestion.

Le mouvement est la vie, les dédoublements et les synthèses simultanées sont la vie, mais les dédoublements seuls sans compensation tuent la cellule et les enzymes préparateurs de synthèse sont aussi les causes de la mort [1].

Action synthétique de la maltase de la levure.

Par **M. N. Emmerling.**

(*Ber. der deuts. chem. Gesell.*, XLIII, p. 600.)

En 1898, Croft Hill a publié (*Journ. chem. Soc.*, 173, 634), un intéressant travail, dans lequel il annonce que la maltase agissant sur des solutions concentrées de glucose donne du maltose.

Cette communication a excité une émotion justifiée, car elle montrait le premier cas connu d'une action diastasique reversible et, par conséquent, d'une synthèse produite par un enzyme.

Il est connu, à la vérité que l'hydrolyse du maltose par l'enzyme n'est jamais complète en solution concentrée et, qu'après un ralentissement, il se produit un arrêt complet ; on peut attribuer celui-ci à un équilibre et à une action reversible, ce qui rend les faits publiés par Croft Hill possibles. Ils ont été admis comme démontrés par les livres récents et Duclaux leur consacre plusieurs chapitres dans sa microbiologie.

Cependant d'autres auteurs se sont montrés sceptiques : Oppenheimer (*Die Fermente*), et Roscoe (chapitre « Enzymes » dans son nouveau livre). En lisant ce dernier, j'ai eu l'idée que peut-être ce disaccharide indiqué par Croft Hill n'était pas la maltose.

J'ai donc cherché à reproduire l'expérience de Hill et le résultat de mes essais est le suivant : La maltase condense, il est vrai, le glucose, en formant un disaccharide qui est non le maltose, mais son isomère l'isomaltose ; il se produit en outre des quantités notables de composés, analogues aux dextrines. L'enzyme exerce donc une action synthétique, mais sans qu'il soit possible de la représenter par une équation simple. Il se comporte comme les acides vis-à-vis le glucose. On se rappelle, en effet, que Fischer a obtenu l'isomaltose par l'action prolongé des acides sur le glucose. D'autre part, Wohl (*Ber.*, 23, 2084) a étudié la dextrine dite de réversion et il paraît probable que cette même dextrine en se formant, élève la polarisation, tandis que Hill, considérait ce fait comme la preuve d'une production de maltose et basait sur le changement de polarisation un dosage quantitatif.

Comme il s'agissait de contrôler les assertions de Hill, j'ai suivi exactement ses indications sauf ce qui concerne l'isolement du sucre synthétique. Dans un mélange de beaucoup de glucose avec un peu de maltose ou d'isomaltose, il est très difficile d'isoler le disaccharide à l'état d'osazone. La glucosazone

---

(1) Nous avons cru devoir traduire presque textuellement l'important et si intéressant travail de M Delbrück ; c'est une rare bonne fortune de trouver dans la littérature, une œuvre d'une si haute portée, écrite si clairement et si simplement ; on sent là la cristallisation de longues réflexions, de nombreux travaux et d'une précieuse expérience, dont il faut remercier M. Delbrück, d'avoir bien voulu faire profiter tout le monde. Grâce à lui, les notions plutôt confuses que nous possédions sur les enzymes de la levure s'éclairent et se coordonnent, et bien des contradictions apparentes sont maintenant élucidées. C'est là une œuvre qui fera certainement époque dans la science des fermentations. (Note du traducteur. P. P.).

est, il est vrai, très peu soluble dans l'eau, mais les impuretés qui se rencontrent dans ce liquide, modifient cette insolubilité. J'ai alors utilisé la propriété de certaines levures, d'attaquer le glucose et non le maltose et soumis ce mélange de glucose et de disaccharide hypothétique à l'action d'une levure convenablement choisi, après avoir bien entendu vérifié que ceux-ci ne fermentaient pas le maltose. Cette levure que je dois au Prof. Lindner fermente lentement et la préparation d'une assez grande quantité de levure est possible.

Partie expérimentale. — Pour préparer la solution de maltase, on a pris 1 kilogramme de levure basse, énergique, lavée à plusieurs reprises puis pressée ; enfin on l'a étendu sur des plaques poreuses, puis séchée dans le vide sur l'acide sulfurique. On la pulvérise et la sèche une seconde fois en élevant peu à peu la température jusqu'à 100°, suivant les indications de Hill.

40 grammes de levure séchée et finement pulvérisée sont macérés avec 400 centimètres cubes eau et on neutralise exactement au carbonate de soude. On ajoute un peu de toluène et fait digérer 3 jours à la température ordinaire ; enfin, on filtre d'abord sur papier, ensuite sur un filtre Berkenfeld et on recueille dans un vase stérilisé. Le liquide filtré précipite des flocons à la moindre addition d'acide et laisse 3,75 °/₀ de matière sèche sur 0,71 °/₀ cendres. 1 centimètre cube de ce liquide ajouté à 20 centimètres cubes d'une solution de maltose à 2 °/₀ hydrolyse en 40 minutes à 30°, 38 °/₀ de sucre ; la solution était donc plus active que celle de Hill, puisque celle-ci n'hydrolisait dans les mêmes conditions que 20 °/₀ de maltose. Notre liquide est maintenu stérile.

A 200 centimètres cubes d'une solution de glucose pur à 40 °/₀, on ajoute 50 centimètres cubes de la solution de maltase précédente avec un peu de toluène. Avec l'appareil Ventzke-Soleil, la polarisation en 84,2 au tube de 200 millimètres. On répartit dans 20 tubes à essais, pour pouvoir suivre la réaction sans infections en prenant des échantillons. Les tubes sont fermés à la lampe et maintenus à 30°. De temps à autre, on détermine la polarisation et le pouvoir réducteur sur le liquide de l'un des tubes, après avoir ajouté 3 gouttes d'acide acétique, bouilli et filtré le liquide. Le pouvoir réducteur est rapporté à 50 centimètres cubes de Fehling.

PREMIER ESSAI

Date	Polarisation	Pouvoir réducteur
12 juin 1900	84,2	8,6 centimètres cubes
30 »	88,4	9,1 » »
9 juillet	89,5	10,4 » »
19 »	90,5	11,2 » »
1er août	91,6	11,4 » »
15 »	92,1	12,1 » »

DEUXIÈME ESSAI

Date	Polarisation	Pouvoir réducteur
5 novembre 1900	86,5	7,2 centimètres cubes
6 décembre	89,7	9,1 » »
10 janvier 1901	92,2	11,4 » »
20 »	93,6	12,4 » »

Les liquides sont restés stériles. Il restait à la fin du premier essai 14 tubes, contenant en tout 160 centimètres cubes et à la fin du second 186 en 16 tubes.

On fait bouillir pour détruire la maltase et chasser le toluène, dilue avec de l'eau, pour ramener la teneur en sucre à environ 10 °/₀, et après avoir ajouté un peu de cendre de levure, on ensemence avec la levure qui n'attaque pas le maltose La fermentation à 25° dure presque une semaine, et après ce temps, il restait encore des traces de glucose. On filtre et concentre dans le vide. Par l'alcool, on sépare une substance d'abord molle, puis plus tard pulvérulente, dont la solution polarisée fortement à droite; c'est la dextrine que la plupart des levures n'attaquent pas non plus.

Le liquide alcoolique est concentré et fournit un extrait sirupeux qui réduit le Fehling et fermente encore un peu avec les levures ordinaires, à cause des traces de glucose restant ; mais la plus grande partie de la substance ne fermente pas, ce qui montre l'absence de maltose.

Le liquide ainsi débarrassé de glucose est concentré dans le vide et traité par la phénylhydrazine et l'acide acétique, avec un peu de chlorure de sodium ; on chauffe 1 heure au bain marie, il ne se forme aucun précipité, par refroidissement apparaissent des flocons jaune pâle, qu'on sépare et lave à l'eau froide, puis à l'éther. On sèche à la température ordinaire, et la matière brunit. En redissolvant dans un peu d'eau contenant de l'acétate d'éthyle et évaporant la solution, on obtient de petites aiguilles foncées fondant à 149-152°, mais pas nettement. L'analyse organique donne :

	C °/₀	H °/₀	Az °/₀
Trouvé	55,16	6,28	10,51
Calculé pour $C^{24}H^{32}Az^{4}O^{9}$	55,33	6,16	10,73

On peut donc la considérer comme étant de l'isomaltosazone.

Il pense que l'osazone obtenue par Hill, et qui fondait à 178-180, tandis que la maltosazone fond à 206, était un mélange de glucosazone et d'isomaltosazone. On obtient d'ailleurs très peu de celle-ci puisque les deux esssais précédents en ont fourni seulement 1,2.

(1) On a eu bien du mal à démontrer l'absence de l'isomaltose dans les produits de saccharification de l'amidon et, tant qu'on s'est borné à considérer les osazones, on a cru rencontrer ce sucre, puisque les dextrines, en présence d'un sucre, donnent des osazones à points de fusion très variables. On pourrait souhaiter que M. Emmerting donnât en complément quelque autre démonstration de la présence de l'isomaltose comme produit de réactifs de la maltase sur le glucose (note du Traduct. PP.)

Je crois devoir enfin déterminer si les faits précédents sont dus à un enzyme et fixer la matière de celui-ci. Croft Hill a bien montré que la macération de levure, une fois bouillie n'agissait plus sur la solution de glucose; mais cela ne prouve pas que l'on ait affaire à la maltase, puisque sa levure contient encore d'autres enzymes.

J'ai préparé une macération de levure desséchée, en m'adressant à une race qui n'attaque pas le maltose et qu'elle fait agir sur une solution de glucose. Aucun changement de polarisation ou de pouvoir réducteur n'a pu être constaté même après plusieurs mois.

Bien que la maltase ne forme point de maltose aux dépens du glucose, la synthèse de l'isomaltose par cet enzyme demeure un fait intéressant. Je m'occupe présentement de recherches synthétiques du même genre avec l'émulsine, l'amylase et l'invertine.

Considérations finales sur la nutrition de la levure

Par **M. A. Stern**.

(*Feder. Institute of Brewing*, 1902, 690.)

Le problème que l'on étudiait était d'examiner l'influence de l'alimentation de la levure, de la température de fermentation, de la quantité de levain, etc., sur la quantité de levure produite, et sa teneur en azote.

Ce problème a été résolu en partie par de nombreux auteurs, mais il n'est pas inutile de répéter un certain nombre de leurs expériences.

Il faut que dans chaque série, une condition et une seule change, ce qui permet de déterminer l'influence de cette unique condition ; il est donc nécessaire de pouvoir reproduire exactement toutes les autres circonstances à chaque essai ; cela est irréalisable dans une fermentation industrielle. En comparant les présentes expériences à celles d'A.-J. Brown, on constate une contradiction, mais seulement apparente, l'auteur ayant considéré le *poids* de levure formé, tandis que Brown déterminait le *nombre* des cellules ; or, il est clair, que ce sont là deux choses totalement différentes, la cellule de levure variant de poids pendant la fermentation.

1) *Influence de la concentration en sucre.* — La quantité de levure formée et la quantité d'azote contenue dans celle-ci, augmentent avec la concentration du même en sucre ; mais l'accroissement de récolte de levure causée par une élévation donnée du taux de sucre, est moins considérable dans les moûts déjà concentrés, ce qui est fort naturel. Le tableau I représente pour une durée de fermentation de 7 jours les diverses données.

TABLEAU I

Glucose $^0/_0$ du moût	Azote dans la levure millig. par 100 c. c.	Azote $^0/_0$ de la levure	Glucose $^0/_0$ initial non fermenté	Poids de levure en millig. par 100 c. c.
0	2,8	7,0	»	10
1	7,6	9,0	4,7	85
3	12,2	7,4	1,8	165
5	16,5	7,4	1,9	221
7,5	19,4	6,6	2,2	293
10	21,2	6,6	5,8	323
12,5	23,6	6,6	5,0	361
15	19,9	6,8	12,6	291
20	19,0	6,5	34,5	293
25	16,0	7,1	50,4	224
30	12,9	7,5	62,0	175

Si l'on trace une courbe, ayant comme x les $^0/_0$ de sucre avant fermentation et comme y les poids d'azote contenus dans la levure de 100 centimètres cubes liquide, on constate que la courbe s'élève d'abord rapidement, puis tend à devenir asymptote à une parallèle à l'axe de x.

2) *Influence de la température.* — Il est impossible de séparer complètement l'influence du temps de celle de la température, puisque la fermentation s'accélère naturellement quand la température s'élève ; par conséquent, les différences entre les nombres obtenus pour l'azote contenu dans la levure ne sont pas absolues pour les températures comprises entre 11°,6 et 25°.

Pour les degrés supérieurs à 25°, le rendement en levure diminue et à 37°, les fonctions de reproduction et de fermentation sont toutes deux affaiblies.

TABLEAU II

Température	Durée	Poids d'azote de la levure en milligrammes $^0/_0$ centim. cubes	Azote $^0/_0$ de la levure	Sucre non fermenté	Poids de levure en milligr. $^0/_0$ centim. cubes
12°	13 jours	19,4	7,7	14,7	252
15°,5	16 »	19,8	6,8	3,6	291
18°	12 »	22,1	6,6	4,7	337
21°	9 »	22,4	6,6	9,2	339
25°	7 »	21,2	6,8	4,4	310
30°	5 »	17,3	7,2	5,6	243
39°	3 »	8,5	7,8	40,0	110

L'auteur a publié antérieurement une série d'expériences sur cette question et le présent article est un résumé de celui paru dans *Chem. Soc.*, 1901, 943, avec une addition de données nouvelles.

3) *Influence de la quantité de levain.* — C'est là un point souvent discuté et sur lequel, il ne semble pas qu'il ait été fait d'expériences systématiques. Dans le tableau III, on voit que dans la différence entre l'azote contenu dans la levure existant à la fin de la fermentation et celui qui existait dans le levain est sensiblement constante, sauf quand la mise en levain est très faible.

TABLEAU III

Azote $^0/_0$ centim. cubes en milligrammes		Différences	Azote $^0/_0$ de la levure	$^0/_0$ de sucre non fermenté
Récolte	Levain			
		Solution sucrée à 5 $^0/_0$		
12,1	0,5	11,6	6,8	2,8
14,4	0,6	13,8	7,1	1,9
15,1	1,4	13,7	6,7	1,1
16,7	1,9	14,8	7,4	1,9
17,6	4,0	13,6	7,3	2,8
17,9	5,6	12,3	7,3	2,8
23,6	11,2	12,4	7,7	3,4
Moyenne		13,2		
		Solution sucrée à 10 $^0/_0$		
14,3	0,2	14,1	6,9	3,3
15,5	0,6	14,9	7,0	2,0
16,1	0,8	15,3	6,8	11,3
19,6	1,7	17,9	7,1	5,1
20,4	2,3	18,1	6,6	6,2
21,8	4,5	17,3	6,5	2,8
21,7	5,0	16,7	7,1	3,0
24,7	6,6	18,1	6,5	3,3
26,9	9,6	17,3	7,0	3,0
30,8	12,5	18,3	6,6	2,3
35,2	17,2	18,0	7,1	3,0
Moyenne		17,7		
		Solution sucrée à 15 $^0/_0$		
17,3	0,9	16,4	7,1	5,0
20,1	1,3	18,8	6,3	9,5
21,4	2,7	18,7	7,0	3,9
24,8	4,0	20,8	6,1	6,3
22,8	7,2	13,6	6,7	4,6
31,8	13,5	18,3	6,6	3,9
Moyenne		18,1		

4) *Influence du temps ou relation entre l'azote en quantité et en proportion de la levure et le $^0/_0$ de sucre fermenté.* — On admet généralement que la plus grande partie de la levure est formée au début de la fermentation et qu'il ne s'en forme plus que très peu dans les dernières périodes, sauf le cas où la mise en levain est très faible.

Les expériences d'Ad. Brown vérifient ce fait pour le nombre des cellules, mais le tableau IV montre qu'il n'en est plus de même pour le poids de levure. On a constaté, en effet, que pour chaque mise en levain, il y a accroissement de poids et d'azote pendant toute la durée de la fermentation.

Avec une faible mise en levain, la plus grande reproduction se manifeste au début de la fermentation ; au contraire, avec une forte dose de levure initiale, la plus forte formation de cellules en poids a lieu à la *fin* de la fermentation, ceci par rapport à l'activité fermentative. Avec une mise en levain moyenne, le rapport entre la fonction reproductrice et l'activité fermentative est sensiblement constante pendant toute la fermentation.

TABLEAU IV

Temps	Azote de la levure milligr.$^0/_0$ cent. cubes	Azote $^0/_0$ de la levure	Pourcentage sucre non fermenté	Poids de levure milligr.$^0/_0$ cent. cubes
		Série a		
0 jour	0,9	7,5	100,0	12
2 »	4,5	7,2	90,9	65
4 »	9,5	6,5	66,0	147
6 »	11,6	6,0	38,9	193
10 »	13,8	6,2	6,0	223

Série b

o jour	2,6	7,0	100,0	37
1 »	12,0	8,0	75,7	171
2 »	15,0	7,0	50 8	217
3 »	18,0	7,0	30,8	260
4 »	19,1	6,9	18,6	279
5 »	20,5	6,6	8,4	296
7 »	21,2	6,9	4,4	310

Série c

o jour	7,8	7,1	100,0	110
1 »	12,8	6,6	77,6	185
2 »	17,8	6,1	49 3	290
3 »	22,0	6,1	25,1	364
5 »	24,9	6,1	5,4	406

Série d

o jour	12,5	6,1	100,0	206
14 »	15,7	6,8	75,6	229
38 »	25,9	6,2	32,0	419
86 »	34,0	6,2	3,5	548

5) *Influence de l'oxygène sur la production de levure.* — On n'a pas fait d'expériences sur ce point. Il paraît certain que pour sa sporulation, la levure a besoin d'une quantité illimitée d'oxygène. D'autre part, l'influence de l'oxygène sur la reproduction et la fermentation se détermine difficilement et elle a été examinée par beaucoup de savants.

La discussion a été ouverte, il y a 30 ans par Pasteur, en exprimant cette opinion que la fermentation était la vie anaérobie de la levure. Depuis, les essais nombreux conduisent à cette conclusion que si l'oxygène libre est nécessaire pour la reproduction de la levure, il ne l'est pas pour la fermentation et influe peu sur celle-ci L'auteur en arrive à cette même conclusion, par un examen indépendant.

6) *Influence des produits de la fermentation.* — Laurent (*Etudes biologiques*, I partie) et Regnard (*An. Chimie et Physique*, 1894), ont montré que l'alcool gêne la fermentation et la reproduction de la levure. L'influence de l'acide carbonique sur la reproduction ne paraît pas avoir été étudiée, mais Foth (*Woch. fur Br.* 1889), a montré que cet acide retarde la fermentation et il en est probablement de même pour la formation de cellules nouvelles.

7) *Agitation.* — Briant (*Fed. Instit. of Brew.*, 1895, p. 472) a constaté que l'agitation augmente le poids de levure formée.

8) *L'action de la lumière sur la reproduction de la levure* a été étudiée par Lohmann (*Woch. fur Br*, 1896) et par Martinaud (*C. R*, 1891), et tous deux attribuent à la lumière une influence retardatrice. Tolomei (*Acad. dei Lincei*, V) considère que cet effet est dû aux radiations chimiques.

9) *L'influence de l'électricité* ne paraît pas avoir été étudiée.

L'auteur juge nécessaire d'appeler l'attention sur certaines conditions nécessaires, pour que les essais précédents remplissent le but pour lequel ils ont été faits.

En particulier, on a employé comme milieu de culture une solution artificielle contenant : dextrine, asparagine et des sels inorganiques. Dans cette solution, on obtient constamment moins de levure que dans un moût de malt de même concentration et fermenté dans les mêmes conditions de température et de mise en levain. Il semble donc utile de répéter quelques-unes des expériences dans des milieux donnant plus de levure, tout en conservant les conditions essentielles des essais.

On a trouvé que cela était possible, en remplaçant l'asparagine et les sels inorganiques par une substance provenant de l'auto-fermentation de la levure. Nous la désignons par *extrait de levure*. On a aussi quelquefois opéré par comparaison avec une peptone du commerce.

L'extrait de levure est obtenu en abandonnant pendant plusieurs semaines à elle-même, en vase clos de la levure pressée de brasserie. La matière se liquéfie et le liquide filtré ne contient presque plus de substance coagulable par la chaleur. On filtre, porte à l'ébullition et stérilise le liquide filtré de nouveau. L'oxyde est dosé de façon à pouvoir déterminer le volume nécessaire pour chaque essai.

On s'est contenté de déterminer les formes de l'azote dans cet extrait par les diverses réactions connues :

TABLEAU V

	Extrait de levure	Peptone
Azote ammoniacal déplacé par la magnésie	0,6	2,2
Azote converti en AzH^3 par ébullition de 1 h. avec SO^4H^2 à 3 °/₀	3,5	5,6
Azote insoluble alcool à 62 °/₀	10,0	2,2
Différence	85,9	90,0
Total	100,0	100,0
Azote précipité par SO^4Zn	5,7	4,1
Azote précipité par acide phosphotungstique	26,5	65,5
Différence	67,8	30,4
Total	100,0	100,0
Azote °/₀ de la matière sèche	10,3	13,3

On s'est borné à étudier les variations du rendement en levure et de l'azote qu'elle contient en modifiant :

1° L'azote et les aliments minéraux ;

2° La quantité de levure à la mise en levain ;

3° Et les diverses phases de la fermentation.

On a opéré comme pour les solutions d'asparagine, en employant seulement 250 centimètres cubes liquide dans une fiole de 500, au lieu de 500 centimètres cubes dans un ballon de 1 litre.

1) *Variations d'azote et d'éléments minéraux.* — Avec le milieu artificiel (asparagine, dextrose, phosphate de potasse et sulfate de magnésie), on avait trouvé qu'au delà d'une certaine limite, les accroissements de matière azotée ou minérale n'avait plus d'influence, ni sur la quantité de levure, ni sur l'azote que contenait celle-ci et que cette limite était un peu supérieure à la dose *maxima* que la levure pouvait assimiler.

Les essais rapportés tableau VI, et faits avec l'extrait de levure, confirment le premier point, mais non le second ; cela n'est pas étonnant, car les composants de cet extrait ont très notablement une valeur différente comme aliment de la levure et si l'on pouvait opérer séparément avec chacun de ces composants, on obtiendrait sans doute, une concordance complète aussi pour le second point.

Depuis ces essais, Thomas (*C. R.*, 1901, 312, t, 133) a décrit des expériences analogues qui confirment cette opinion.

TABLEAU VI

	Azote en mgr. °/0 centimètres cubes dans			Pour centage de		Poids de levure en mgr.
	Moût	Levure	Levain	Azote dans la levure	Sucre non fermenté	
Essais de levure . .	27	19,2	2	6,3 °/0	5,2	305
	55	31,3	2	7,6 »	3,2	410
	170	36,6	2	8,0 »	1,4	460
	165	36,6	2	8,2 »	1,0	445
	220	37,6	2	8,5 »	1,0	440
	330	32,4	2	8,0 »	1,0	403
Peptone	27	14,3	2,6	6,9 »	4,8	209
	55	20,4	2,6	7,2 »	3,8	285
	110	30,8	2,6	7,6 »	2,4	404
	165	36,6	2,6	8,0 »	1,4	460
	220	39,6	2,6	7,9 »	1,8	504
	330	42,6	2,6	8,5 »	0,0	500
	440	43,1	2,6	8,1 »	0,0	533

2) *Variation de la quantité de levain.* — Avec les milieux artificiels et en continuant jusqu'à fermentation complète, on avait trouvé que le poids de levure et la dose d'azote contenue dependaient de la quantité et de l'azote du levain ; on avait conclu que si à un même volume de liquide, on ajoutait les poids de levain a, b, c..., la levure formée à la fin de la fermentation devait être $a + p$, $b + p$ ou p étant constant pour chaque solution.

Avec l'extrait de levure ou la peptone et le dextrose, on arrive exactement à la même conclusion (tableau VII).

TABLEAU VII

	Azote en milligrammes °/0 centimètres cubes dans		Différence	Azote °/0 de la levure	°/0 sucre non fermenté	Poids de levure en milligr.
	Levure	Levain				
Extrait de levure 110 milligr. Az °/0 c. c.	39,4	1,1	38,3	7,7	1,0	510
	45,3	3,2	42,2	8,1	1,0	560
	48,5	9,5	39,0	7,9	1,5	616
	65,8	27,0	38,8	7,8	0,5	844
	83,8	44,0	39,8	7,7	6,5	1096
Peptone 110 milligr. Az °/0 c. c.	32,6	0,9	31,4	8,1	2,0	401
	34,7	2,8	31,9	6,3	2,9	553
	40,6	8,3	32,3	6,9	1,0	588
	45,8	15,1	30,7	7,6	2,2	600

Il est intéressant de noter que la constante p est pour l'azote de 100 centimètres cubes, 39,6 mgr. en moyenne en considérant l'extrait de levure, 32,1 pour la peptone, au lieu de 18 pour l'asparagine.

3) *Relation entre le poids et l'azote de la levure et le sucre fermenté.* — On avait trouvé avec les milieux artificiels que le poids et l'azote de la levure augmentaient presque à la fin de la fermentation avec certaines caractéristiques pour une mise en levain forte, faible, ou moyenne.

En opérant avec l'extrait de levure ou la peptone, on a les mêmes relations données dans le tableau VIII.

Si l'on considère les expériences dans lesquelles le rapport entre le poids d'azote de la levure et le le pourcentage de sucre fermenté demeure constant pendant toute la fermentation, la mise en levain étant moyenne, on voit que la dose de levain nécessaire, n'est pas la même avec l'extrait de levure qu'avec la peptone.

TABLEAU VIII

	Poids d'azote en milligrammes $^0/_0$ centim. cubes dans			Durée en heures	Pourcentage de		Poids de levure en milligr. $^0/_0$ c. c.
	Moût	Levure	Levain		Azote dans la levure	Sucre non fermenté	
1. Extrait de levure	110	8,4	1,3	19	9,7	81,2	87
	—	15,1	—	25	7,9	66,7	192
	—	22,7	—	31	7,0	47,5	325
	—	30,5	—	37	6,4	29,2	476
	—	30,2	—	43	5,9	21,3	511
	—	39,8	—	66	7,0	1,6	567
2. Extrait de levure	110	47,5	44	5	7,1	69,1	664
	—	56,5	—	8	6,8	46,5	830
	—	67,9	—	12	6,3	16,7	1091
	—	83.8	—	24	7,7	6,5	1096
3. Peptone	110	11,0	1,1	22	7,8	68,6	140
	—	16,5	—	32	5,6	52,1	296
	—	19,8	—	40	5,1	39,0	392
	—	23,9	—	48	4,9	23,1	490
	—	33,2	—	72	6,0	2,4	557

Influence du glaçage, de la longueur des plumales et c., sur la composition des moûts

Par **MM. Jalowetz** et **Ewald**

(*W. für Br.*, 1903, 109.)

Dans un travail précédent, l'un de nous a montré que la composition du moût dépend de la durée et des températures de saccharification et ainsi, qu'au point de vue des hydrates de carbone, on pouvait modifier, dans certaines limites, la composition par le pressage.

La méthode employée dans le travail cité permet de fixer la quantité de dextrine du moût et de la bière et de mesurer par la variation de cette quantité l'influence du temps et de la température.

La composition du moût est une résultante de plusieurs facteurs, notamment du malt lui-même, comme du procédé de brassage utilisé. On a donc soumis à un triage mécanique le malt destiné aux essais, suivant la nature de l'amande, la longueur des plumales, la grosseur du grain, etc. Les lots séparés, grains glacés, grains en plumales de 1/2 et 3/4 en sont surchauffés isolément et on a déterminé pour chaque moût le taux de dextrine ou plus exactement de matière non fermentescible par la levure Frohberg. Nous citons les résultats obtenus, bien que nous sachions que d'autres recherches sont faites aussi sur cette question (Prior).

TABLEAU A

	Humidité	Extrait sec $^0/_0$		Maltose $_0/^0$ de l'extrait sèche	
		Fine moûture	Moûture grossière	Fine moûture	Moûture grossière
Malt tel quel	9,6	78,4	75,6	52,19	49,52
Grains farineux	6,9	79,2	78,1	53,36	52,73
Grains à pointe glacée .	7,1	78,3	76,8	41,33	50,45
Grains demi-glacés . . .	7,0	75,8	73,5	49,91	49,29
Grains glacés	8,9	72,7	68,7	47,15	43,00

TABLEAU B

NATURE DE L'AMANDE

	Farinalum	Diaphanoscope		Farinalum	Diaphanoscope
Farineux	91 %	64	1/2 glacés	2	6
Pointe glacée	»	16	glacés	3	2
1/4 glacés	4	12			

DÉVELOPPEMENT DE LA PLUMALE

0	— 1/2	1/2	2/3	3/4	1 + 1
1	1	1	26	58	11 2

	Malt tel quel	Malt trié — Dimension du grain en millimètres 2,8	2,5	2,2	Moins de 2,2
Poids de l'hectolitre	54,4	54,6	54,5	53,2	»
Poids de 1 000 grains	32,1	36,1	30,9	25,0	»
Grosseur des grains %	»	40,8	49,4	9,3	0,5

La préparation du moût a été faite à l'aide de farine fixe, avec le même moulin dans tous les cas, et on a opéré de la façon habituelle. Sur chaque moût on a pris 150 ou 200 centimètres cubes que l'on a stérilisés et fermentés avec une levure Frohberg. On a déterminé la polarisation et le pouvoir réducteur du liquide fermenté et on en a déduit le maltose et la dextrine.

I. INFLUENCE DU GLAÇAGE

Le triage se fait à l'aide du diaphanoscope ; les résultats confirment ceux de Prior (*Bayerisches. Brauer. Journal.*, V). La seule différence vient de ce que Prior a opéré avec un malt brun et les auteurs avec un malt pâle.

Les résultats sont donnés dans la table A. L'humidité ne doit pas être prise en considération, car elle a varié par suite des opérations de triage. L'extrait est maximum pour les grains farineux et minimum pour les glacés, qu'il s'agisse de farine fine ou grossière. Les écarts entre les deux genres de moûture sont de 1,1 % au minimum pour les grains farineux et de 4 % comme maximum pour les glacés.

Il y a un pouvoir réducteur plus élevé pour les farineux, 5 % de plus que pour les glacés ; la durée de saccharification est la plus petite, la limpidité du moût la plus grande et la couleur la plus faible pour les farineux. Les nombres trouvés pour le maltose et la dextrine dans le moût sont donnés dans le tableau C et rapportés à 100 d'extrait.

Pour la farine fine et pour la grossière, il n'y a pas d'écarts sensibles dans la teneur en maltose. Tandis que le taux de dextrine augmente avec le glaçage en farine fine, l'écart est de 1,7 % entre les farineux et les glacés et pour la moûture grossière et la mince à 3 %. Cette différence s'explique d'elle-même, parce que l'hydrolyse par l'amylase est plus lente avec les grains glacés et que les produits de saccharification sont influencés par la finesse de la moûture.

Avec les malts parfaitement désagrégés et farineux, on doit donc avoir un taux faible de dextrine, et celui-ci augmente beaucoup pour les grains glacés ou malts désagrégés. Il faut en pratique se tenir entre les deux extrêmes, l'expérience ayant montré que l'on obtenait de mauvais résultats aussi bien avec les malts trop bons qu'avec les malts incomplètement désagrégés.

II. INFLUENCE DE LA LONGUEUR DE PLUMALE

On a trié le malt en catégories : plumales au-dessous de 2/3, d'environ 2/3, environ 3/4 et enfin plumales égales à la longueur du grain.

Les résultats sont donnés tableau D, les nombres de maltose et dextrine se rapportent aux moûts fermentés.

TABLEAU D

	Humidité	Extrait sec °/₀	Maltose °/₀ extrait	M à nM	Maltose	Dextrine
Malt tel quel	10,5	78,8	53,12	150,48	4,27	13,82
Plumales au-dessons de 2/3	10,3	79,3	52,88	150,50	6,06	16,30
» 2/3	10,1	78,9	52,29	150,51	4,67	15,56
» 3/4	10,0	78,8	52,68	150,50	4,41	14,18
» 1	10,1	79,4	53,06	150,50	5,14	11,88

Les écarts sont peu importants pour l'extrait, on sait cependant qu'à désagrégation égale un malt à plumale courte donne en général peu d'extrait.

Le maltose restant après fermentation est maximum pour les plumales inférieurs à 2/3 ; il est aussi plus fort pour les plumales de la longueur du grain, pour une raison qui sera indiquée plus tard.

Le taux de dextrine diminue régulièrement quand la longueur de la plumale augmente, les écarts sont grands et peuvent atteindre 4,4 °/₀.

Ce résultat est important pour la brasserie, puisque la longueur des plumales permettra de faire varier la richesse en dextrine de la bière.

Bien que la question ne soit pas tranchée définitivement, nous pensons qu'une forte proportion de dextrine est favorable à la qualité de la bière et en effet les bières les plus cotées présentent ce caractère.

La composition des moûts est peu modifiée par le brassage normal et les variations de composition dépendent surtout de la malterie.

D'autre part, dans le malt essayé, il y avait 84 °/₀ de plumale, 2/3 et 3/4 contre 11 ayant la longueur du grain et il est vraisemblable que ces 11 étaient forcés par rapport aux autres. Cela tendrait à prouver que des malts à plumales forcées, donnent peu de dextrine et une forte atténuation, ce qui confirme les résultats de la pratique.

La composition du moût est convenable avec les plumales aux environs de 2/3 ou 3/4. Si l'on emploie un malt à plumales plus courtes, l'atténuation baissera et le taux de dextrine augmentera ; ce sera l'inverse avec des plumales plus longues.

III. Grosseur du grain

Les grains ont été triés suivant leur largeur 2, 8, 2, 5 et 2,2 mil. et les résultats sont donnés dans la table E.

TABLEAU E

	Humidité	Extrait sec °/₀		Maltose °/₀ extrait		Maltose	Dextrine
		Forme fine	Forme grossière	Fine	Grossière		
Malt tel quel	10,5	78,8	75,2	53,12	49,44	4,27	13,82
Largeur 2,8 millimètres	9,3	79,4	77,7	53,00	49,64	4,37	14,39
» 2,5 »	9,2	78,6	76,1	52,21	50,55	4,12	14,16
» 2,2 »	9,3	77,8	74,5	51,87	49,42	4,39	13,37

L'extrait augmente avec la dimension des grains, l'écart entre les gros et les petits atteint 1,6 °/₀, il est au plus de 3,2 °/₀ pour la farine grossière. Il semble donc en résulter que la même farine ne convient pas à tous les malts.

Le taux de dextrine augmente avec la dimension des grains, les différences sont faibles mais régulières et atteignent 1 °/₀ entre les extrêmes.

IV. Finesse de la farine

On a séparé la farine en 3 fractions : enveloppes, semoule et farine et les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

TABLEAU F

	Humidité °/₀	Extrait sec °/₀	Maltose °/₀ extrait	ManM	Maltose	Dextrine
Malt tel quel, farine fine	4,2	77,4	48,64	150,59	6,24	17,77
Enveloppes	5,5	56,4	31,61	150,73	7,60	20,00
Semoule	4,5	80,4	50,49	150,61	7,08	19,38
Farine	4,7	90,5	55,97	150,61	7,05	20,15

L'extrait est très grand pour la farine, très faible pour les enveloppes comme on pouvait s'y attendre. Nous trouvons que l'extrait du moût fournit par les enveloppes contient la même proportion de dextrine que celui provenant de la farine, de sorte que l'opinion admise sur la nocivité de l'extraction trop grande des enveloppes paraît peu fondée en ce qui concerne les hydrates de carbone.

VARIA

Sur l'analyse de la cire d'abeilles.

Par **M. G. Buchner.**

(*Chemiker Zeitung*, XV, p. 21 et 37).

Lorsqu'il s'agit de l'analyse de la cire brute, on ne doit pas oublier que la cire d'abeilles n'est pas une substance uniforme et homogène ; c'est plutôt un mélange de plusieurs individus chimiques, dont les proportions oscillent dans des limites assez étroites. Ces individus chimiques sont plus ou moins souillés par la présence d'impuretés mécaniquement entraînées, impuretés qu'il n'est pas toujours possible d'enlever complètement, même en soumettant la cire à une fusion répétée. C'est pourquoi l'analyse chimique doit porter sur un bon échantillon moyen, exempt, autant que possible, de toute impureté mécaniquement entraînée. Lorsqu'on a affaire à de la cire brute ou à des produits manufacturés (bougies, par exemple), on fond la substance à examiner dans l'eau, on recouvre le récipient dans lequel on a fait cette opération (capsule) et on l'abandonne au repos.

Les impuretés etc., qui, après refroidissement, se sont accumulées à la partie inférieure du disque de cire, sont soigneusement enlevées, par grattage ; le cas échéant, on répète l'opération de la fusion deux ou plusieurs fois. Quelquefois, on est forcé de filtrer la cire fondue et lorsque — ce qui arrive avec quelques cires très chargées d'impuretés — le filtratum n'est pas complètement clair et limpide, on peut dissoudre la cire dans le chloroforme et éliminer le dissolvant, par la chaleur, du filtrat entièrement clair. Dans quelques cas, la détermination des impuretés mécaniquement entraînées peut avoir une réelle importance; j'ai eu l'occasion d'examiner des cires brutes, renfermant jusqu'à 40 % de ces impuretés. On procède alors à la détermination bien exacte de l'indice acide, de l'indice d'éther et de l'indice de saponification, soit par la méthode originale de V. Hübl, soit par la modification de la saponification froide de Henriques.

La première cause d'erreur, dans l'analyse des cires, est due à une saponification incomplète, soit qu'on ait employé une quantité trop faible de potasse caustique, soit qu'on ait opéré trop vite. Une seconde cause d'erreur peut être déterminée par une teneur en eau trop forte de l'alcool ou de la lessive de potasse. Pour préparer une solution alcoolique de potasse, je fais usage d'alcool absolu et j'emploie, pour toutes les autres opérations, l'alcool à 96 %. En se servant d'alcool à 90 %, pour la préparation du réactif alcalin ou dans les opérations subséquentes, on obtient des résultats tout à fait inexacts et nullement comparables. Ce fait a une grande importance et c'est à lui qu'est due peut-être la cause des chiffres non constants et trop faibles, obtenus par O. Einhorn [1], par la méthode de V. Hübl, appliquée à des échantillons de cires russes. Cet auteur a recours à une solution alcoolique de potasse qu'il prépare en dissolvant 50-60 grammes de potasse caustique dans 150 CENTIMÈTRES CUBES D'EAU ! et complétant le volume d'un litre, au moyen d'alcool à 95 %. Les publications de J. Werder [2] et de K. Dietrich [3] montrent que la saponification par la méthode de V. Hübl n'est pas opérée d'une manière uniforme. M'occupant, depuis de nombreuses années, de l'analyse des cires, j'obtiens toujours des résultats concordants en suivant la marche que j'avais indiquée antérieurement [4] et dont je ne me suis pas sensiblement écarté. A l'heure actuelle, je procède à la saponification de la manière suivante. On recouvre 3-4 grammes de cire (ordinairement 3,6 gr.) de 80-100 centimètres cubes d'alcool à 96 %, et on détermine l'indice acide, de la manière ordinaire. On ajoute alors 35 centimètres cubes de potasse alcoolique demi-normale et on chauffe à ébullition, pendant 1 heure, en ajoutant une petite quantité d'alcool, vers la fin de l'opération.

Une fois qu'on est en possession des résultats, il s'agit de les interpréter, ce qui n'est pas aussi simple qu'on se l'imagine.

J'ajouterai que la détermination des différents indices dont il a été question doit être complétée de la recherche qualitative de résines, d'acide stéarique, de cire de suint, de glycérides et de corps neutres. En ce qui concerne ces recherches qualitatives, je crois devoir dire quelques mots. J'effectue la recherche de l'acide stéarique, d'après la méthode de Fehling, modification de Röttger, et cela de la manière suivante : 3 grammes de cire sont chauffés, pendant quelques minutes, avec 10 centimètres cubes d'alcool à 80 % ; on plonge ensuite l'éprouvette, tout en l'agitant continuellement, dans l'eau froide, de manière à former une bouillie épaisse. On attend une heure, pour être certain de la mise en liberté de la totalité d'acide cérotique, on filtre et on additionne le filtrat d'une quantité assez forte d'eau. De cette manière, on parvient à déceler même 0,2 % d'acide stéarique. Les réactions sont plus sensibles encore, si, au lieu de diluer avec l'eau, on ajoute au filtrat une solution alcoolique d'acétate de plomb ou de chlorure de calcium.

Les cires normales présentent aussi quelquefois, mais seulement au bout de plusieurs heures (notamment les cires africaines), un dépôt amorphe. Pour doser l'acide stéarique, je suis la méthode que

---

(1) *Zeitschr. anal. Chem.*, 1900, 39, 640.
(2) *Chem. Ztg.*, 1900, 24, 967.
(3) *Chem. Ztg.*, 1900, 24, 995.
(4) *Chem. Ztg.*, 1892, 16, 1922.

j'avais indiquée antérieurement (1). Pour rechercher les glycérides, je prends le résidu provenant de la saponification, je le place dans une capsule en porcelaine, j'évapore au bain-marie, jusqu'à élimination d'alcool, j'ajoute de l'eau, je filtre, concentre le filtrat et je recherche de la manière habituelle, la glycérine, au moyen de bisulfate de potassium. En présence de quantités de glycérides quelque peu notables, cet essai réussit même avec la cire telle quelle. La recherche de corps neutres se fait d'après la méthode de Weincourm (1), qui donne d'excellents résultats, et je ferai remarquer qu'on doit veiller surtout à l'élimination complète d'alcool, de peur qu'on n'obtienne de mauvais résultats, lorsqu'il n'y a que de petites quantités de corps neutres en présence.

L'appréciation d'une cire d'abeilles est plus difficile, quand les chiffres ne s'écartent que peu au point de la normale, pendant que les essais qualitatifs ont révélé la présence de corps étrangers ajoutés. Dans ces cas spéciaux, on peut avoir recours à la méthode que j'avais indiquée (Ahrens et Hett appellent le nombre qu'on obtient par cette méthode : indice de Büchner (2)) en outre, il sera bon de déterminer les corps neutres et de faire la détermination de l'extrait éthéré, comme le recommande depuis peu Werder (3).

Mais il se présente aussi des cas où les essais qualitifs donnent des résultats négatifs, pendant que les chiffres de V. Hübl fournissent des valeurs s'écartant de la normale. A mon avis, on ne doit pas condamner une cire brute qui, tout en étant exempte d'additions frauduleuses, offre les chiffres 17,5–21, 70–78 et 87,5–99. Parmi les cires pures, offrant des chiffres anormaux, il y a lieu de mentionner la cire de Ghedda, très plastique, à odeur aromatique agréable. Cette cire provient des Indes anglaises et j'en ai déjà parlé antérieurement (4). (Indice acide 5,33 ; indice d'éther, 88,35 ; indice de saponification, 93,68 ; rapport 17,6). Ahrens et Hett ont trouvé des chiffres analogues pour la cire de bourdons et la cire de Cicade. En additionnant, par exemple, une cire d'abeilles à chiffres normaux de 10 % seulement de cette cire de Ghedda, on obtiendrait les chiffres suivants : indice acide, 18,53 ; indice d'éther, 76,3, et, en présence de 20 %, on aurait : indice acide, 17,06 ; indice d'éther, 77,6, pendant qu'une addition de 50 % indiquerait : indice 12,65 ; indice d'éther, 81,67.

Sur l'essai de la colle.

Par **M. A. Heinemann.**

(*Chemiker Zeitung*, XIII, p. 871.)

L'article de M. Kissling (5) sur l'essai de la colle de menuisier m'a engagé à publier la méthode que j'emploie et qui m'a toujours rendu les services que j'en pouvais attendre. Suivant mon opinion, pour avoir une valeur pratique, cette méthode devait indiquer les propriétés de la colle telles qu'elles se manifestent ensuite dans l'emploi en grand. Si intéressants que soient, en théorie, les dosages d'eau, de corps gras et de cendres, ils n'ont une valeur pratique qu'autant que les impuretés considérées diminuent notablement la force adhésive de la colle. Une colle parfaitement pure, dont la force adhésive serait égale à 100, n'aurait aucun avantage pratique sur une colle contenant 10 % d'impuretés si la force adhésive de cette dernière était 101 lorsqu'elle est pure. La méthode de Setterberg et Conquist paraît être la meilleure pour les colles servant à la fabrication du papier. L'essai de la colle en plaques n'a de valeur que pour la fabrication des masses à héliographier ou des rouleaux compositeurs. Mais ni l'un ni l'autre procédé ne peuvent servir à déterminer les qualités de la colle pour n'importe quel emploi. Pour ce qui me concerne, les propriétés qui entrent en ligne de compte sont tout d'abord la force adhésive, ensuite la rapidité de séchage, peut-être enfin la couleur. Quand on se sert de colle on en emploie toujours une qui présente un excès de force adhésive pour le but choisi. Cet excès, qui ne sera peut-être jamais mis à l'épreuve, rend les essais de fracture très incertains. De petits accidents tels que des bulles d'air, un excès de colle, un mauvais séchage, un contact mauvais des surfaces, causent des erreurs considérables, justement à cause de ce fait qu'une colle, même de mauvaise qualité, colle toujours passablement. Néanmoins chacun tient à avoir, au plus bas prix possible, une colle dont le pouvoir adhésif soit maximum.

Mon procédé consiste à déterminer à quelle dilution le produit est encore susceptible de coller. Je pars d'une solution-type de colle à 1 % et je lui compare la colle à essayer. Comme les conditions hygrométriques de l'air ont beaucoup d'influence sur ces essais, je fais toujours les deux expériences successivement, dans les mêmes conditions. On badigeonne avec les solutions de colle deux morceaux de carton lisse de 10 centimètres sur 8-34 cm. sur les deux tiers de leur longueur. On place ensuite sur eux deux autres morceaux de carton de mêmes dimensions et on laisse sécher 1 à 2 minutes sous pression (5 livres). On essaye alors si les cartons peuvent supporter un certain poids sans se décoller. La plupart, au voisinage de la dilution critique, supportent facilement 30 livres, d'autres presque rien. En diluant ou concentrant la solution à étudier on arrive rapidement à un liquide de propriétés égales à celles du corps-type. Quand il s'agit de l'analyse d'une livraison, on arrive ainsi rapidement à un résultat pratique.

Néanmoins, la force adhésive en solution diluée ne correspond pas forcément à celle qui caractérise les solutions concentrées. Je n'ai pas, cependant, rencontré ce cas. Les impuretés, du reste, ne doivent

(1) *Chem. Ztg.*, 1895, 19, 1422.
(2) *Chem. Ztg.*, 1895, 19, 1442.
(3) *Zeitschr. angew. Chem.*, 1900, 13, 6.
(4) *Chem. Ztg.*, 1900, 24, 967.
(5) *Zeitschr. Oeffentl. Chem.*, 1897, 570.

pas avoir la même influence à toutes les dilutions. Je ferai remarquer que diverses sortes de colles, à de fortes dilutions, présentent des forces adhésives très différentes. J'ai eu en mains des colles qui, à des concentrations de 2 et même de 5 %, n'adhéraient pas du tout, dans les conditions que j'ai mentionnées. Il faut probablement rechercher la cause de ce fait plutôt dans la présence de corps hygroscopiques ou lents à sécher que dans un manque absolu de propriétés adhésives.

Je ne voudrais pas exagérer non plus la valeur quantitative du procédé que j'indique, mais j'ai toujours remarqué que, de plusieurs colles, la meilleure est celle qui, toutes choses égales d'ailleurs, montre le plus rapidement sa force adhésive en solution diluée.

Je suis bien convaincu que ma méthode ne donne pas une solution générale du problème, on peut à peine en attendre une quand on considère la variété des modes d'emploi. Mais j'ai pensé que ces indications pourraient être utiles, le cas échéant.

Préparation simple de la colle à partir de la gélatine des os.

Par **M. H. Borntraeger**.

(*Oesterreiche Chemiker Zeitung*, p. 515.)

A l'état ordinaire, on ne peut employer comme colle la gélatine des os à cause des trois défauts suivants :

1° Elle se coagule déjà à 6° Bé ;
2° Elle moisit facilement à l'état liquide ;
3° Elle possède une odeur très désagréable et très forte.

Sa résistance est supérieure à celle des autres colles, aussi la nature l'a-t elle employée à la consolidation de notre organisme. La gélatine n'est pas seulement répandue dans les os, mais aussi dans le sang. Un os dégélatiné ne possède plus de résistance. Les êtres jeunes en contiennent presque autant que les vieux, aussi toutes les blessures se guérissent-elles plus vite chez les premiers et les os sont-ils plus solides. En un mot, la gélatine a, dans l'organisme animal, un rôle physiologique prépondérant.

Comment transformer la gélatine animale brute, telle qu'on l'extrait des os, en une colle à odeur agréable, tenace et très forte ?

La transformation est très facile. On dissout 250 grammes de gélatine dans 1 litre d'eau chaude ; on ajoute à la solution, qui titre environ 9° Bé, un mélange de 10 grammes de peroxyde de baryum, de 5 grammes d'acide sulfurique à 60° Bé et de 15 grammes d'eau. Puis on chauffe, au bain-marie, à 80° environ pendant 48 heures. Il se dégage de l'acide sulfureux en quantité notable et la colle perd sa tendance à se coaguler. On obtient un liquide à consistance fortement sirupeuse, à odeur agréable, qui, exposé à l'air pendant des mois, ne moisit pas et qu'on peut évaporer jusqu'au volume de 500 centimètres cubes sans lui faire perdre ses propriétés. C'est une colle excellente à réaction faiblement acide.

Séchée en lames, elle ressemble à la gomme arabique dont elle est un excellent succédané. On ne peut comparer la dextrine à cette colle, au point de vue du pouvoir adhésif. Le kilogramme de cette colle revient à 30 centimes ; cela met le flacon de 50 centimètres cubes à 1 1/2 ct., prix assurément très modéré.

Je n'ai pas essayé si l'on peut employer les peroxydes d'hydrogène et de sodium. Je les ai recommandés pour le blanchiment de la colle et ai parlé de leur rôle en 1899. Vu sa teneur en fer et son alcalinité, le peroxyde de sodium est, dans ce cas, le plus détestable des agents oxydants et de blanchiment. L'eau oxygénée, au contraire, en est la perle ; elle ne laisse pas de résidu, à part des traces d'acide phosphorique dont il n'y a pas lieu de tenir compte.

Je remarquerai encore que, traitée en solution acide par le peroxyde d'hydrogène, la dextrine donne par évaporation un produit beaucoup plus adhésif qu'elle-même et qui ne moisit pas.

L'oxygène naissant désodorise la gélatine des os, il détruit la tendance à la coagulation et augmente les propriétés adhésives de la dextrine.

Dans ces deux cas, l'action conservatrice est due, à mon avis, non à l'oxygène mais aux acides libres. En effet, 0,1 % d'un acide minéral rend la moisissure impossible.

J'attirerai l'attention du lecteur sur le fait que, dans le traitement au peroxyde de baryum et à l'acide sulfurique, de notables quantités de sulfate de baryte se dissolvent dans la gélatine. J'ai observé un fait analogue : dans une solution concentrée de sucre, le baryum n'est pas précipité par l'acide sulfurique. Au cours du blanchiment il se dépose passablement de phosphate de chaux si cette opération se fait en solution neutre ou alcaline.

J'ai pu prouver aussi que la gélatine naturelle renferme des acides acétique, lactique et butyrique libres et que ce n'est que lorsqu'elle est acide qu'elle se coagule.

Rendue alcaline, la gélatine ne se coagule plus mais se putréfie plus rapidement qu'avant.

On peut déjà purifier beaucoup la gélatine des os en l'alcalinisant avec de l'ammoniaque, la portant pendant 24 heures à 80° et la laissant reposer.

Toutes les parties minérales peuvent ainsi être séparées par décantation et l'on n'a plus qu'à décolorer l'extrait de viande et les colorants organiques.

Comme, dans la coloration, c'est le fer qui joue le principal rôle, on voit facilement qu'un simple blanchiment à l'acide sulfureux ne peut être d'un grand secours. Le fer ne peut être ainsi éliminé, il peut seulement ne subsister qu'à l'état de sels de protoxyde. Le seul avantage de la colle ainsi blanchie est que, par suite de la formation d'acide sulfurique, elle ne peut jamais se putréfier.

(1) *Chem. Zeit.*, 1900, p. 567.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 8 juin. — Sur une nouvelle relation générale entre les forces électromotrices des dissolutions salines, par M. Berthelot.

La nouvelle relation générale, c'est toujours l'essai de réponse détournée à l'article de notre collaborateur de Breslau.

Celui-ci, un des plus compétents d'Allemagne en électrochimie, terminait ainsi son article (1) :

« Si M. Berthelot (2) avait fait cela, il aurait trouvé que beaucoup de ses mesures sont fausses et il aurait économisé un temps précieux qu'il a gâché dans ces dernières années avec ses mesures électrochimiques. Pour s'en convaincre une fois pour toutes, il n'a qu'à se reporter soit à un traité d'électrochimie (Lupke, Arrhenius, Le Blanc, Haber, Hollard, etc.), soit à un traité de chimie théorique (Nernst, Ostwald)... »

Mais M. Berthelot qui ne peut se consoler de ne pas avoir eu le prix Nobel (3), malgré la réclame du cinquantenaire, sait que l'article de M. Danneel a fait le tour et la joie des laboratoires. Il fallait avoir l'air de répondre. Aussi, obéissant en outre à cette vieille habitude de resservir cent fois la même chose (on l'a bien vu dans l'article de M. Naudin) (4), pour que son nom soit toujours en vedette, M. Berthelot nous a donné trois tranches de sa réponse au lieu d'un seul morceau qui aurait été plus présentable, comme volume.

Cahours avait caractérisé, à l'époque de son élection à l'Institut, la manière de faire de M. Berthelot, devant le fondateur du *Moniteur Scientifique* :

« Berthelot, s'écriait-il, mais il y a vingt ans qu'il publie le même mémoire, dans les *Annales de chimie et de physique*. »

Et Cahours, lui, était un chimiste de premier ordre, bien supérieur à M. Berthelot, comme l'Académie le proclamait dans sa séance du 11 mai 1868.

A cette époque, pour remplacer Dumas devenu Secrétaire perpétuel, les voix se partageaient ainsi (5) :

Cahours.	38 suffrages
Berthelot	19 »

Jamais, du reste, la Section de chimie ne voulut de M. Berthelot dans son sein et c'est dans la Section de physique que par 33 suffrages sur 60, elle le fit passer pour en être débarrassé, le 7 mars 1873 (6). La présentation avait été la suivante :

En première ligne : Desains ; en deuxième ligne (par ordre alphabétique) : Cornu, Le Roux ; en troisième ligne (par ordre alphabétique) : Berthelot, Bertin, Billet, Bourget, Cazin, Gaugain, Lissajous, Lucas, Mascart, Quet.

On voit donc que M. Berthelot est entré à l'Académie des sciences aussi modestement qu'à l'Académie française (18 voix contre 20 abstentions, après un premier échec retentissant), et dans une section où il n'a aucune compétence, comme M. Danneel le lui a surabondamment prouvé. Nous rappelons ces faits pour la presse politique dont le rôle doit être d'éclairer le public et de ne pas lui laisser croire que M. Berthelot n'a pas eu le prix Nobel parce qu'il était Français.

Quelques-uns de nos abonnés nous ont demandé des documents complémentaires au sujet de l'oubli (7) par l'Académie de la mort d'Hofmann, décédé le 5 mai 1892. Ce ne fut pas un simple lapsus du président qui aurait dû, dans tous les cas, être rétabli par le Secrétaire perpétuel pour les sciences physiques, M. Berthelot. Voici l'Etat de l'Académie, *dressé par les Secrétaires perpétuels* et dont il fut donné lecture dans la séance du 2 janvier 1893 (8).

« Changements survenus parmi les associés et correspondants étrangers depuis le 1er janvier 1892 :

Membres décédés (9) (associés)

M. Airy, décédé au mois de janvier ; M. Owen, décédé au mois de décembre.

Correspondants décédés

Section de mécanique. — M. Gilbert, à Louvain, décédé le 4 février ; M. le marquis de Caligny, à Versailles, décédé en mars dernier.

Section d'astronomie. — M. Adams, à Cambridge, décédé le 21 janvier.

Section de physique générale. — M. Abria, à Bordeaux, décédé le 4 avril.

Correspondants élus

. . . . »

On voit qu'Hofmann ne figurait, au 2 janvier 1893, ni parmi les associés, ni parmi les correspondants étrangers décédés pendant l'année 1892.

M. Berthelot, au lieu de faire le mort, devrait bien rédiger une note pour expliquer pourquoi cet oubli a eu lieu à cette époque. Ce serait plus intéressant que cette « Nouvelle relation générale... » qui n'est ni nouvelle, ni générale, comme M. Danneel le lui a prouvé.

(1) *Monit. Sc.*, mai 1903, p. 707. — (2) Il s'agit bien de M. Marcelin Berthelot, secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences, et non d'un autre Berthelot, ceci en réponse à cette dépêche de la République Argentine : « Otro Berthelot demostrando barbaridades ataques Moniteur. » — (3) *Moniteur Sc.*, juillet 1903, p. 536.

(4) Nous prévenons nos correspondants qui demandent le nº d'avril 1903 pour l'article de M. Naudin, que ce numéro est épuisé, mais il existe un tirage à part du prix de 0 fr. 75. — (5) *Moniteur Sc.*, 1er juin 1868, p. 498. — (6) *Moniteur Sc.*, avril 1873, p. 337. — (7) *Moniteur Sc.*, juillet 1903, p. 536.

(8) *Moniteur Sc.*, février 1893, p. 156. — (9) Remarque déjà faite à cette époque « On remarquera que Hofmann ne figure pas sur cette liste. Il est toujours vivant pour l'Académie qui, paraît-il, n'a pas entendu parler de sa mort !!! Inutile d'insister. »

— Modifications corrélatives de l'alcool dans les jus sucrés qui fermentent. Distinction des moûts alcoolisés ou mistelles et des vins de liqueur, par MM. Armand Gautier et G. Halphen.

Il est à remarquer que les mélanges de moûts et de vins faits sont caractérisés par une proportion d'azote ammoniacal supérieure à 5 milligrammes par litre, par une acidité volatile dépassant 0,10 gr. et par l'égalité approximative de la glycose et de la lévulose. Dans les vins de liqueur proprement dits, l'azote ammoniacal n'atteint pas 0,010 par litre ; l'acidité volatile est supérieure, 0,1 gr. ; enfin il existe une inégalité accentuée entre le poids de glycose et de lévulose.

— Sur la propagation des ondes dans un milieu parfaitement élastique affecté de déformations finies. Note de M. Duhem.

— M. Lorentz est élu membre correspondant pour la section de physique en remplacement de M. Amagat élu membre titulaire.

— Sur les résultats obtenus par l'emploi des fusées contre la grêle. Note de M. G. Vidal.

— M. le Lieutenant-Colonel Monteil prie l'Académie de le comprendre parmi les candidats à la place vacante, dans la section de géographie et navigation, par le décès de M. de Bussy.

— Sur les intégrales de l'équation $s = f(x, y, z, p, q)$. Note de M. Goursat.

— Sur les équations différentielles du troisième ordre, qui admettent un groupe continu des transformations. Note de M. A. Boulanger.

— Mouvement d'un solide dans un milieu gazeux. Note de M. Jacob.

— Examen des conditions qui déterminent le signe et la grandeur de l'osmose électrique et de l'électrisation par contact. Note de M. Jean Perrin.

L'osmose électrique varie suivant la nature du liquide employé, elle n'est intense que pour les liquides ionisants. L'osmose est d'une extrême sensibilité, par suite de l'électrisation par contact aux moindres traces d'électrolytes et par suite de certains ions.

— Sur la conductibilité extérieure des fils d'argents plongés dans l'eau. Note de M. Rogovsky.

— Hypothèse sur la nature des corps radioactifs. Note de M. Filipo Re.

Les particules constitutives des atomes ont été auparavant libres et elles ont constitué une nébuleuse d'une ténuité extrême ; dans la suite, elles se sont réunies autour des centres de condensation, donnant naissance à des soleils infiniment petits qui, par un procédé de contraction ultérieure, ont pris des formes stables et définitives qui seraient les atomes des éléments que nous connaissons et que nous pourrions comparer à de petits soleils éteints. Les soleils plus grands, qui ne sont pas éteints, constitueraient les atomes des corps radioactifs.

— Courbes de dissociation. Note de M. A. Bouzat.

Il résulte de cette note que si l'on range dans le même groupe tous les systèmes univariants dans lesquels un corps solide se dissocie en un autre corps solide et en un corps gazeux, la variation d'entropie qui résulte de la mise en liberté d'une molécule de gaz sous une pression déterminée est la même pour tous les systèmes du groupe.

— Sur l'action de l'arsenic sur le cuivre. Note de M. Albert Granger.

Quand on chauffe du cuivre et de l'arsenic à la température d'ébullition du soufre, on obtient un arséniure de cuivre gris d'acier, en cristaux, appartenant au système cubique, de densité égale à 7,56. Sa composition répond à la formule Cu^5As^2, elle est la même que celle de l'arséniure obtenu par Reinsch. Il perd de l'arsenic quand on le chauffe et il donne du cuivre arsénié s'éloignant plus ou moins de la formule Cu^3As. On obtient le même arséniure Cu^5As^2 par l'action de l'arsenic sur le chlorure de cuivre et du chlorure d'arsenic sur le cuivre. Le phosphore donne avec le cuivre un phosphure Cu^5P^2 qui ne prend naissance qu'à une température plus élevée. A basse température, il se forme des phosphures plus riches en phosphores que Cu^3P, sans atteindre Cu^2P^2 ; on n'a pu obtenir d'arseniures correspondants.

— Sur l'analyse qualitative et quantitative des osmiures d'iridium. Note de MM. Leidié et Quennessen.

La méthode d'analyse indiquée dans cette note est basée sur l'action qu'exerce le bioxyde de sodium fondu sur les métaux du platine et sur les propriétés des azotites doubles de ces métaux.

— Sur la nutrition des plantes privées de leurs cotylédons. Note de M. G. André.

— Sur le mécanisme de la saccharification des mannases du corrozo par la séminase de la Luzerne. Note de M Em. Bourquelot.

On peut dire que le corrozo cru contient un ferment soluble complémentaire de la séminase, ferment qui doit agir avant cette dernière, car le corrozo traité par la séminase fournit beaucoup plus de mannose lorsqu'il est cru que lorsqu'il a été porté à 100°.

— Recherche de l'indoxyle dans certaines urines pathologiques. Note de M. Julien Gnezda.

Les urines contenant de l'urobiline et de la bilirubine doivent être additionnées de lessives de potasse concentrées en excès après que l'on aura procédé de la façon ordinaire pour la recherche de l'indoxyle. Et si les urines contiennent beaucoup d'acide phosphorique, on ne doit pas recourir, pour l'oxydation, au chlorure ferrique ; il en est de même pour les urines contenant de l'acide acétylacétique ou quand les malades auront absorbé de l'antipyrine ou de l'acide salicylique. Les urines albumineuses doivent au préalable être désalbuminées.

— Le mécanisme de l'émission des larves chez la femelle du homard européen. Note de MM. Fabre Domergue et Biétrix.

— Sur le minerai de fer de Troïtsk (Oural du Nord). Note de MM. Duparc et Mrazec.

— La castration chez l'homme et modifications qu'elle apporte. Note de M. Pittard.

1° La castration diminue, retarde ou restreint la croissance absolue et relative du buste, de la tête, du crâne dans ses trois dimensions principales, du front, de la face, latéralement et en hauteur ; 2° Elle augmente et accélère la croissance absolue et relative de la taille en totalité, celle du membre inférieur, du membre supérieur, probablement de l'oreille.

— Sur la cinématographie des mouvements barométriques. Note de M. P. Garrigou-Lagrange.

— De la combustion des ballons lors de l'atterrissage. Note de M. de Fonvielle.

Séance du 15 juin. — Sur les conditions qu'offrent les observations astronomiques à l'observatoire du Pic du Midi. Note de MM. Baillaud et Bourget.

— Sur l'existence de radiations solaires capables de traverser les métaux, le bois, etc. Note de M. Blondlot.

— M. le Maire de Marnes invite l'Académie à se faire représenter à l'inauguration du monument de Pasteur, qui aura lieu à Marnes-la-Coquette, le 12 juillet prochain

— M. le Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-arts prie l'Académie de lui adresser une liste de deux candidats pour la chaire de zoologie (annélides, mollusques, zoophites), actuellement vacante au Muséum d'Histoire naturelle.

— Sur le problème de la transformation dans les séries de Taylor. Note de M. Desaint.

— Sur les intégrales des équations linéaires aux dérivées partielles. Note de M. Le Roux.

— Sur la formule barométrique de Laplace. Note de M. Maillard.

— Sur la période diurne des aurores boréales. Note de M. Charles Nordmann.

— Sur une généralisation d'un théorème de M. Boucherot. Note de M. Swyngedauw.

— La longueur d'onde des rayons N déterminés par la diffraction Note de M. Sagnac.

Les rayons N sont les rayons découverts par M. Blondlot dans les radiations émises par un corps incandescent.

— Classement des liquides et des cristaux au point de vue magnétique. Note de M. Meslin.

— Conditions qui déterminent le sens et la grandeur de l'électrisation par contact. Note de M. Jean Perrin.

— Sur la prévision des variations barométriques. Note de M. Guilbert.

— Sur un procédé de cristallisation des corps peu solubles. Note de M. de Schulten.

Ce procédé consiste à opérer à chaud, en liqueur très étendue et acide, la précipitation des sels peu solubles et à faire couler goutte à goutte le réactif précipitant, très étendu dans la solution du sel à décomposer.

— Sur la substitution des peintures à base de zinc aux peintures à base de plomb. Note de M. Breton.

— Sur l'argent colloïdal. Note de M. Hanriot.

Le collargol est un sel alcalin d'un véritable acide, l'acide collargolique. Quant à l'argent colloïdal de Carey Lea, c'est un corps qui semble jouir à la fois de fonctions basique et acide. Il n'a pu être obtenu pur, il retient toujours du fer et un peu de matière organique. Il existe d'autres argents colloïdaux différents des précédents, que l'on peut considérer comme des dérivés hydrogénés complexes de l'argent.

— Sur la fusibilité des mélanges de sulfure d'antimoine et de sulfure d'argent. Note de M. Pélabon.

La courbe de fusibilité du mélange des sulfures d'argent et d'antimoine peut être construite complètement, elle présente deux ordonnées maxima qui indiquent l'existence de deux combinaisons définies Sb^2S^3. Ag^2S, Sb^2S^3. $3Ag^2S$. Elle présente, en outre, trois ordonnées minima assez peu différentes et qui correspondent à trois mélanges eutectiques différents.

— Sur l'éthérification de l'acide sulfurique. Note de M. A. Villiers.

Quelle que soit la lenteur plus ou moins grande du phénomène, l'identité que l'on constate dans les limites d'éthérification montre que l'éther ordinaire se produit finalement dans une même proportion à toute température, bien qu'avec des vitesses différentes, par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool.

— Sur quelques dérivés de l'acide amino-pyromucique et de la furfuramine. Note de M. Marquis.

En réduisant l'acide nitropyromucique par l'amalgame d'aluminium on obtient l'acide amino-pyromucique qui a été préparé à l'état d'amino-pyromucate d'éthyle. Ce dernier est un corps cristallisé fusible à 95°. L'acétamino-pyromucate d'éthyle paraît exister sous deux formes différentes, l'une fusible à 173°5 et l'autre à 177°5. Le benzoylamino-pyromucate d'éthyle fond à 99-100°. L'acide acétamino-pyromucique se décompose à 285°. L'acétylfurfuramine fond à 112° C.

— Action du trichlorure de phosphore sur la glycérine. Note de M. Carré.

Le trichlorure de phosphore se comporte avec la glycérine comme avec un glycol, il fournit un éther phosphoreux $P^2O^6(C^3H^5)^2$ et un éther phosphoreux de la chlorhydrine et de la glycérine $P.OH.O^2C^3H^5Cl$; lesquels sont immédiatement décomposés par l'eau pour donner les composés $P^2(OH^4)O^2C^3H^5OH$ et $P(OH)^2OC^3H^5OHCl$.

— Action de l'hydrogène sulfuré sur la méthyléthylcétone Note de M. Leteur.

L'action de l'hydrogène sulfuré sur une solution chlorhydrique d'acétone maintenue à basse température a été étudiée par Baumann et Fromm. Mais leur mode de préparation pouvant présenter des inconvénients il a été modifié en ce qu'au lieu d'opérer en solution chlorhydrique concentrée on fait passer un courant d'acide chlorhydrique jusqu'à cessation d'absorption par l'acétone, puis ensuite un courant d'hydrogène sulfuré, tout en maintenant à basse température. On obtient ainsi un dérivé sulfuré qui paraît être un trimère de la butanone et qui ne se solidifie pas à 25°.

— Sur deux nouveaux carbures isomères du campholène et du camphène. Note de MM. Bouveault et Blanc.

En traitant le dihydro-β-amino-campholène par la méthode d'Hoffmann on obtient un carbure isomère du campholène qui est un liquide bouillant à 138-140° possédant une odeur de térébenthine. Oxydé il fournit une cétone à odeur de camphre et de menthe dont l'oxime est identique à celle de la 2 : 3, 3-triméthylcyclopentanone de Noyes.

En partant de la camphylamine on obtient le triméthyl, 1 : 1 : 5 éthène-2-cyclopentène 4-5 bouillant à 157-158° isomère du camphène.

— Synthèse de l'acide, 2 : 2, diméthylglutarique. Note de M. Blaise.

En fixant l'acide iodhydrique sur l'acide 2 : 2 : diméthylglutaconique on obtient un dérivé iodé fusible à 168° en se décomposant. Ce dérivé qui n'est autre que l'acide diméthyl 2, 2 : iodo-3-glutarique par hydrogénation au moyen du zinc et de l'acide sulfurique en liqueur hydro-acétique, il donne l'acide 2 : 2, diméthyleglutarique fusible à 84°.

— Sur l'acide formique atmosphérique. Note de M. Henriet.

L'acide formique paraît exister dans l'air combiné à une base azotée indéterminée.

— Distribution de quelques substances organiques dans le géranium. Note de MM. Charabot et Laloue.

— Observations sur l'acide phénylglycolique. Note de M. Œchsner de Coninck.

— Action du bromure d'iode sur les matières albuminoïdes et sur les bazes azotées organiques. Note de M. Mouneyrat.

Les bases organiques azotées qui se combinent avec le chlorure ou le bromure d'iode ne contiennent pas nécessairement un noyau pyridique dans leur molécule.

— Sur la recherche de l'indoxyle dans les urines. Note de M. Maillard.

— Sur quelques particularités observées dans les tubes rénaux du Barbeau (*Barbus fluavililis* Agass). Note de M. Audigé.

— Sur un critérium d'irréductibilité dans les ensembles statistiques. Note de MM. Henri et Bastien.

— Expression nouvelle de la loi d'excitation électrique. Note de M. et M^me^ Lapicque.

— Sur quelques phénomènes nucléaires de la sécrétion. Note de M. Launoy.

— Inertie cérébrale relative à la vision des lettres. Note de MM. Broca et Sulzer.

— Sur la coloration que prennent les bouillies cupriques additionnées de soufre lorsqu'elles ne sont pas utilisées immédiatement. Note de M. Guillon.

— Observation sur le clochage employé pour détruire la pyrale de la vigne. Note de M. J. Perraud.

— Nouvelles recherches sur l'épiplasme des Ascomycètes. Note de M. Guilliermond.

— Recherches sur la nutrition des tissus dans les galles de tiges. Note de M. Houard.

— Sur la grotte de Pont-de-Gaume (Dordogne) et l'âge du creusement des cavernes. Note de M. Martel.

— Lampe vivante de sûreté. Note de M. Raphaël Dubois.

Séance du 22 juin. — Piles à deux liquides : forces électromotrices, condensation, transformation d'énergie aux électrodes. Note de M. Berthelot. — C'est la deuxième tranche. Mêmes observations que page 617.

— Sur la structure et l'histoire de l'écorce lunaire. Observations suggérées par le septième fascicule de l'atlas photographique de la lune ; par MM. Lœwy et Puiseux.

— Sur le débit, en temps de sécheresse, d'une source alimentée par une nappe d'eaux d'infiltration. Note de M. Boussinesq.

— Sur une propriété des rayons α du radium. Note de M. Becquerel.

— Préparation des carbures et des acétylures acétyléniques par l'action du gaz acétylène sur les hydrures alcalins et alcalino-terreux. Note de M. Moissan.

A la température de 100° les hydrures alcalins et alcalino-terreux réagissent sur le gaz acétylène en produisant des acétylures acétyléniques avec mise en liberté d'hydrogène. Cette réaction est importante parce qu'elle permet de passer, avec facilité, à basse température, des hydrures aux carbures. A cette même température de 100° l'éthylène et le méthane ne réagissent pas sur les différents hydrures alcalins.

— Influence des dissolvants sur le pouvoir rotatoire de certaines molécules. Dérivés du camphre. Note de MM. Haller et Minguin.

Le camphre cyané est susceptible de fournir tout à la fois des éthers énoliques O et des dérivés substitués C quand on le traite par des iodures alcooliques en présence de solutions alcalines dans l'alcool ou d'alcoolates de sodium. Ces corps ont respectivement pour formules

$$C^8H^{14}\left\langle \begin{array}{l} C - CAz \\ \| \\ COR \end{array} \right. \qquad\qquad C^8H^{14}\left\langle \begin{array}{l} C\begin{array}{l} \diagup R \\ \diagdown CAz \end{array} \\ | \\ CO \end{array} \right.$$

Ethers énoliques O du camphre cyané — Alcoylcyanocamphres C

Dans toutes ces molécules on ne peut concevoir l'énolisation qu'à la condition qu'il y ait une double liaison entre le groupement énolique et l'atome de carbone voisin qui a contribué à sa formation. Or, le pouvoir rotatoire des éthers énoliques du camphre cyané est supérieur à celui de leurs isomères C. Cette cause d'exagération du pouvoir rotatoire étant admise, on a recherché s'il était possible de saisir la formation progressive, au sein de divers dissolvants, des formes énoliques, au moyen de mesures polarimétriques et quels étaient les dissolvants les mieux appropriés pour provoquer l'énolisation des dérivés du camphre avec lesquels on a opéré. Or, on constate qu'il se produit des variations du pouvoir rotatoire importantes quand les dissolvants sont des liquides ionisants.

— Le Nagana, le Surra et le Caderas constituent trois entités morbides distinctes. Note de MM. Laveran et Mesnil.

— Le congrès international des savants à l'Exposition universelle de Saint-Louis, 1904. Communication de M. Newcomb.

— Les peintures de la grotte d'Altamira (Espagne). Note de M. Cartailhou et de l'abbé Breuil.

Dans la grotte d'Altamira, près Santillana del Mar, province de Santander, se trouvent peintes des images de 1,25 à 2,20 de longueur, plus ou moins juxtaposées dans tous les sens sur un plafond de 40 mètres de long sur 10 mètres de largeur. Elles représentent des bovidés en majorité des bisons, puis des sangliers, des chevaux, une biche. Il y a des gravures qui sont constituées surtout par des têtes de biche, par un très beau cerf à ramure très développée ainsi que des chèvres. De fort curieux grands signes rouges sont multipliés auprès des animaux du plafond en question dont une large partie paraît avoir été réservée pour eux.

— M. Salomon Reinach fait observer que les animaux représentés dans les peintures superbes de l'âge du Renne sont tous comestibles et que dans leur nombre il n'y a pas de carnassiers. C'étaient donc pour

les troglodytes des animaux désirables. Le fait qu'ils ont seuls été figurés autorise à croire que l'objet des artistes primitifs a été d'exercer une attraction magique sur les animaux de même espèce.

— La propagation des ondes dans les milieux élastiques selon qu'ils conduisent ou ne conduisent pas la chaleur. Note de M. P. Duhem.

— M. Adolphe Carnot fait hommage à l'Académie de deux brochures qu'il a publiées il y a quelques années sur les cartes agnonomiques.

— M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie la perte qu'elle vient de faire en la personne de M. L. Crémona, correspondant pour la section de Géométrie, décédé à Rome le 10 juin 1903.

— Sur les surfaces qui peuvent dans plusieurs mouvements engendrer une famille de Lamé. Note de M. A. Demoulin.

— Sur l'emploi simultané de lois de survie distinctes. Note de M. Albert Quiquet.

— Sur une méthode de mesure de la variation du courant dans la bobine en court circuit pendant la durée de la commutation dans une dynamo à courant continu. Note de M. Ilovici.

— Sur la constitution physique de l'atmosphère. Note de M. Louis Maillard.

— Sur le dosage du vanadium dans les alliages. Note de M. Nicolardot.

Le procédé de dosage en question est basé sur ce que si l'on attaque par l'acide sulfurique ou chlorhydrique un alliage de fer et de vanadium, ce dernier reste à l'état métallique, si l'on évite toute cause d'oxydation. On dissout donc l'alliage dans la quantité d'acide chlorhydrique juste suffisante pour le dissoudre en opérant dans une fiole bouchée munie d'une soupape, pour 1 gramme d'alliage on prend 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique ($d = 1,17$) étendu de cinq fois son poids, ou 5 grammes de chlorure double de cuivre et de potassium. On chauffe, au bout de 2 à 3 heures l'opération est terminée. On filtre et lave pour éliminer tout le fer, on sèche, calcine dans une capsule de platine tarée, on chasse la silice par quelques gouttes d'acide fluorhydrique. On chauffe ensuite à 350° jusqu'à poids constant. A cette température le vanadium est tout transformé en acide vanadique.

Si l'alliage est difficilement attaquable par l'acide chlorhydrique, on le dissout dans l'acide nitrique, on sépare le cuivre s'il y en a par électrolyse, puis après l'avoir éliminé on évapore à sec et le résidu est repris par quelques gouttes d'acide sulfurique étendu et traité par l'acide sulfhydrique. On ajoute, quelques minutes après avoir fait passer de l'acide sulfhydrique, de l'ammoniaque en continuant à faire passer l'hydrogène sulfuré, on précipite ainsi le fer et l'alumine. On filtre rapidement, l'on évapore à sec et le sulfovanadate est chauffé à 350° jusqu'à poids constant.

— Sur l'éthérification des acides. Note de M. A. Villiers.

L'éthérification des hydracides présente, au point de vue des limites d'éthérification, des anomalies que l'on peut attribuer à deux causes. La première est l'existence d'hydrates formés par les hydracides. La seconde est la production de l'éther ordinaire avec mise en liberté d'eau, cette production est d'autant plus abondante que la température est plus élevée.

— Sur les dérivés benzoylés de l'hydrazobenzène. Note de M. P. Freundler.

On obtient facilement et avec des rendements presque théoriques le dérivé benzoylé de l'hydrazobenzène en effectuant la benzoylation en solution pyridique. Le monobenzoylhydrazobenzène existe sous deux formes l'une fusible à 138-139° a été décrite par MM. Biehringer et Busch. L'autre, qui se présente en grandes tables prismatiques, fond à 126°. Chauffée à 90°, elle se transforme sans perdre de poids dans la modification fusibles à 138°. Si l'on emploie un excès de chlorure de benzoyle pour la benzoylation on obtient un mélange de mono et de dibenzoylhydrazobenzène. Ce dernier est en petits prismes durs, fondant à 161-162°.

On obtient par la même méthode le monobenzoyl-o-hydrazotoluène qui fond à 123,5-124°.

— Sur l'action de l'acide abiétique sur les ferments. Note de M. Effront.

L'acide abiétique ensemencé dans un milieu contenant plusieurs ferments produit une véritable sélection et l'on obtient un développement de l'espèce qui, par le plus grand nombre de ses individus, prédominait au début dans le liquide nourricier. L'acide abiétique peut être remplacé par la colophane, et les observations faites sur le mode d'action de ce dernier corps ont donné lieu à différentes applications pratiques dans toutes les branches de l'industrie de fermentation par suite de son efficacité comme préservatif contre les infections.

— Sur quelques combinaisons de chlorure d'or et de pyridine. Note de M. Maurice François.

Le chloroaurate de pyridine $C^5H^5AzHCl.AuCl^3$ n'est stable qu'en présence de chlorure d'or et d'acide chlorhydrique. Par l'action de l'eau chaude, il donne très facilement un composé $C^5H^5AzAuCl^3$. Il existe également un composé $(C^5H^5Az)^2AuCl^3$ qui a été préparé anhydre et hydraté.

— La substitution phénylée dans les phénylméthanes, leurs carbinols et chlorures. Note de M. Schmidlin.

L'effet thermique de la substitution phénylée n'est pas constant, mais varie suivant le caractère du corps dans lequel la substitution a lieu. Le groupe phényle étant de caractère négatif trouve d'autant plus de résistance pour entrer dans le corps de ces séries que ceux-ci sont plus négatifs. Les quantités de chaleur qui répondent, d'une part, à la fixation d'un atome d'oxygène pour former des carbinols, et, d'autre part, les chaleurs correspondant à la substitution de l'hydrogène par le chlore, vont en diminuant à mesure que le nombre des groupes phénylés dans la molécule augmente.

— Préparation des éthers nitreux et nitriques. Note de MM. Bouveault et Wahl.

L'acide réel de Franchimont provoque l'éthérification de tous les alcools primaires à froid entr 0° et 5°. Avec les alcools secondaires il se conduit comme oxydant et donne la cétone correspondantee Le diéthylpropylcarbinol, alcool tertiaire, fournit des produits azotés complexes indistillables même. dans le vide.

Les éthers nitreux se préparent très bien en faisant passer un courant de chlorure de nitrosyle dans un mélange équimoléculaire d'alcool et de pyridine bien sèche, refroidi par la glace. On obtient ainsi les éthers nitreux de tous les alcools.

— Dérivés chlorés du chloroacétate et du diacétate de méthylène. Note de M. Descudé.

Le chlorure de monochloracétyle traité par l'aldéhyde formique en présence de $ZnCl^2$ donne l'acétate de méthyle bichloré bi-primaire $CH^2Cl - COOCH^2Cl$ isomère du composé obtenu par Malagutti. Il bout à 155-160° sous la pression ordinaire et à 82-83° sous 22 millimètres de pression. Sa densité est égale à 1,420 à 18°. En présence de l'eau il se décompose lentement en acide chlorhydrique, acide monochloracétique et formal, avec l'alcool il se produit une réaction analogue avec formation de diéthylformal, dans ce dernier cas on opère à chaud dans un appareil à reflux et le résidu de la distillation dans le vide est un produit constitué par le diacétate de méthylène bichloré symétrique qui cristallise en lames blanches fusibles à 52-53° et que la chaleur décompose en donnant un dépôt de polyoxyméthylène. Avec le chlorure de trichloracétyle et le formal on obtient des composés analogues aux précédents.

— Sur quelques nouveaux corps de la série pyranique. Note de MM FOSSE et ROBYN.

On transforme les pyrones en pyranes. Les pyrones ont été obtenues par le procédé décrit dans une note précédente. On a ainsi préparé la diméthyldiisopropyldiphénopyrone au moyen du thymol. Cette pyrone fusible à 122° est transformée en pyranol par l'hydrogène naissant et le pyranol traité par l'acide chlorhydrique concentré et chaud, est tenu dans l'alcool, il se produit du diméthylpropyldiphénopyrane fusible à 164°,5. On obtient par un procédé analogue le diméthyldiphénopyrane fusible à 165°.

— Sur le stachyose. Note de M. TANRET.

Le stachyose retiré des crosnes du Japon, par MM. de Planta et Schulze, est un tétrose identique au mannéotétrose trouvé récemment dans la manne du frêne.

— Comparaisons entre les phénomènes de la nutrition chez les plantules pourvues ou non de leurs cotylédons. Note de M. G. ANDRÉ.

— Sur quelques conditions de l'oxydation de l'aldéhyde salicylique par les organes et extraits d'organes. Note de MM. ABELOUS et ALOY.

1° L'oxydation de l'aldéhyde salicylique dans les extraits d'organes se fait mieux dans le vide qu'en présence de l'air ; 2° La présence d'oxygène libre diminue considérablement et peut même supprimer l'oxydation.

— Sur la glycérine du sang au cours : 1° du jeûne ; 2° de la digestion des graisses. Note de M. Maurice NICLOUX.

L'état de jeûne et l'état de digestion d'un repas de graisse ne semblent influencer aucunement la proportion de glycérine du sang.

— Sur les mixtes d'iode et de soufre. Note de M. BOULOUCH.

L'iode et le soufre fondus ensemble ne donnent naissance ni à des composés définis, ni à des solutions solides. Ils forment un eutectique dont la composition est 0,543 de soufre pour 0,457 d'iode et dont le point de fusion brusque est 65°,5.

— De l'action du champ magnétique sur les infusions. Note de MM. C. CHÉNEVEAU et G. BOHN.

— Loi de l'action de la trypsine sur la gélatine Note de MM. HENRI et LARGUIER DES BANCELS.

— La famille des Clostridiacées ou bactéries cystosporées. Note de M. Paul VUILLEMIN.

— Sur la structure de la graine de Nymphœa flava. Note de M. CHIFFLOT.

— La maladie des Platanes. Note de M. BEAUVERIE.

— Sur les espèces végétales exotiques des environs immédiats de Béziers (Hérault). Note de M. P. CARLES.

— Sur la géologie du pays de l'Oubanghi au Tchad. Note de M. LACOIN.

— Les poisons de l'organisme et la gestation (éclampsie). Note de MM. CHARRIN et ROCHÉ.

— Les résultats de la photothérapie et la technique de son application dans le lupus. Note de M. FINSEN.

— M. BEIS adresse une note relative à l'Action des composés organomagnésiens mixtes sur les amides.

Séance du 29 juin. — Recherches sur les piles à un liquide et à deux liquides. Vérifications. Note de M. BERTHELOT. — C'est la troisième tranche. Mêmes observations que page 617.

— Sur l'analyse mécanique des sols. Note de M. SCHLŒSING père.

On laisse au repos dans un vase cylindrique l'eau chargée de terre délayée et l'on recueille les dépôts successifs pendant le temps convenu de 24 heures.

— Influence qu'exerce sur le pouvoir rotatoire de molécules actives l'introduction de radicaux non saturés. Ethers δ-méthyl-β-cyclopenténone carbonique α-allylé ou propylé. Note de MM. HALLER et DESFONTAINES.

1° La transformation d'une molécule aliphatique active en une molécule cyclique, est accompagnée d'une augmentation du pouvoir rotatoire. La réciproque est vraie ;

2° L'introduction de radicaux allyle ou propyle dans la molécule de l'éther δ-méthyl-β-cyclopentanone carbonique a pour effet de diminuer son pouvoir rotatoire;

3° Le pouvoir rotatoire de l'éther allylé est manifestement supérieur à celui du dérivé propylé ;

4° La substitution du radical allyle à l'hydrogène acide de l'éther cyclique se réalise beaucoup plus facilement que celle du radical propyle.

La double liaison à mesure qu'elle se rapproche du noyau remfermant le carbone asymétrique a pour effet d'augmenter le pouvoir rotatoire.

— Comète 1903 C. découverte par M Borrelly, à l'Observatoire de Marseille, le 21 juin 1903. Observations faites à l'équatorial Eichens de 258 millimètres d'ouverture. Note de M. STEPHAN.

— Occultations observées et mesurées d'appulse faites à l'Observatoire de Lyon, pendant l'éclipse partielle du 11 avril 1903. Résultats conclus. Note de M. Ch. ANDRÉ.

— M. BOUSSINESQ présente à l'Académie un nouveau volume de son « Cours de physique mathématique » à la Sorbonne.

— MM. JOUBIN et FISCHER sont présentés pour la chaire de zoologie (Annélides, Mollusques et Zoophytes) actuellement vacante au muséum d'histoire naturelle.

— M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL appelle l'attention de l'Académie sur un projet d' « Inventaire méthodique des ressources de l'Afrique occidentale française. »

Parmi les pièces imprimées de la Correspondance il signale :

1° Le livre des appareils pneumatiques et des machines hydrauliques, par Philon de Bysance, traduit en français par le baron Carra de Vaux.

2° Une étude géologique de la Tunisie centrale, par M. Pervinquière.

3° L'architecture du sol de la France, essai de géographie tectonique, par le commandant O. Barré.

4° Un « Traité théorique et pratique des moteurs à gaz et à pétrole », par M. Aimé Witz.

— Observation de la tache brillante de Saturne à l'équatorial de 0,38 m. de l'Observatoire de Toulouse. Note de M. Rossard.

— Eléments de la comète Borrelly (1903, juin 21). Note de M. Fayet.

— Observations de la nouvelle comète Borrelly (juin, 21, 1903) faites à l'Observatoire de Paris (équatorial de la tour Ouest). Note de M. Bigourdan.

— Observations de la comète Borrelly (21 juin, 1903) faites à l'Observatoire d'Alger à l'équatorial coudé de 0,318 m. par MM. Rambaud et Sy.

— Observation de la comète Borrelly (1903, C.) faite à l'Observatoire de Paris (équatorial de la Tour de l'Est). Note de M. Salet.

— Observations de la comète 1903, C. (Borrelly) faites à l'Observatoire de Besançon avec l'équatorial coudé. Note de M. Chafardet.

— Observations de la comète Borrelly (21 juin 1903) faites à l'équatorial Brunner (0,16 m.) de l'Observatoire de Lyon, par MM. Guillaume et Le Cadet.

— Influence de l'altitude sur la durée de la réduction de l'oxyhémomoglobine chez l'homme. Note de M. Hénocque.

Le séjour aux altitudes de 1 000 à 2 000 mètres produit une prolongation dans la durée de la réduction de l'oxyhémoglobine.

— Sur l'intégration des séries. Note de M. W. H. Young.

— Sur les lois expérimentales du frottement de glissement. Note de M. H. Chaumat.

— L'électrotypographe et le télétypographe. Note de M. de Tavernier.

— Sur la théorie des aciers au nickel. Note de M. Guillaume.

On peut admettre que les alliages réversibles d'acier au nickel sont constitués par des solutions réciproques du nickel avec le fer tendant à se mettre dans l'état d'équilibre défini par des proportions de fer α et γ correspondant à chaque température.

— Sur le dichroïsme spontané des liqueurs mixtes. Note de M G. Meslin.

— Sur les phénomènes de l'antenne de la télégraphie sans fils. Note de MM. André Broca et Turchini.

— Cohésion diélectrique des gaz et température. Note de M. E. Bouty.

La cohésion diélectrique d'un gaz ou d'un mélange de gaz ne dépend que de la distance θ moyenne des molécules.

— Détermination de l'équivalent électrolytique de l'argent. Note de MM. Pellat et Leduc.

La masse d'argent déposée par un coulomb est comprise entre 1,119 millig. et 1,120.

— Sur le transport électrolytique de certains ions dans la gélatine. Note de M. Aug. Charpentier.

— Production de l'ozone par les spirales à haute tension et à haute fréquence. Note de M. Guilleminot.

— Plaques positives d'accumulateur, genre Planté à grande capacité. Note de M. Vaugeois.

— Sur les nouveaux résultats obtenus dans le traitement de l'hypertension artérielle par la d'Arsonvalisation. Note de M. Moutier.

— Nouveau procédé pour mettre en évidence les objets ultra-microscopiques. Note de MM. Cotton et Mouton.

— Sur la liquéfaction anticipée de l'oxygène de l'air. Note de M. G. Claude.

D'après cette note, on peut conclure que si de l'air est appelé à se liquéfier progressivement, les premières parties qui se liquifient sont les plus riches en oxygène.

— Etude du mode d'oxydation des sels de manganèse par les persulfates alcalins en liqueur acide. Note de M. Baubigny.

Il résulte de cette note que lorsque l'on chauffe le mélange de sels de manganèse et de persulfate alcalin en solution, le persulfate donne naissance à un sel de sesquioxyde, soit directement, soit par action secondaire de l'acide MnO^4H (primitivement formé) sur l'excès de sel manganeux au fur et à mesure de sa formation ; puis ce sel de sesquioxyde, par suite de sa décomposition à chaud, fournit en présence de l'acide libre le dépôt de MnO^2 et l'action se continue jusqu'à transformation complète du protoxyde, si l'on a employé la quantité nécessaire de persulfate.

— Nouveaux dérivés plombiques ; préparation ; étude thermochimique. Note de M. Albert Colson.

On peut obtenir des sels plombiques semblables au tétracétate de plomb par l'action des acides sur le tétracétate ; il faut pour cela opérer dans le vide et ne pas trop élever la température.

— Sur une base organique contenant du phosphore, sa constitution et quelques-uns de ses sels. Note de M. Lemoult.

L'action du pentachlorure de phosphore sur l'aniline donne naissance à une base qui est la trianilido phénylphosphimide $(C^6H^5AzH) \equiv P = AzC^6H^5$ déjà obtenue par Gilpin, son chlorhydrate n'est pas autre chose que le chlorophosphotétranilide de ce chimiste. Cette base cristallise en belles aiguilles incolores fusibles à 232°. L'auteur décrit un certain nombre de sels.

— Sur le dosage volumétrique de l'azote nitrique. Note de M. Débourdeaux.

Ce dosage repose sur l'action de l'acide nitrique sur l'acide oxalique en présence du manganèse. On opère à la température de 94°, les proportions de sulfate de manganèse sont de 4 à 6 grammes et celle de l'acide sulfurique de 11 centimètres cubes à 14 centimètres d'acide concentré pour 100 centimètres cubes du volume total sur lequel on opère.

$$4\,C^2O^4H^2,\ 2\,H^2O + 2\,AzO^3K + SO^4H^2 = 13\,H^2O + SO^4K^2 + 8\,CO^2 + Az^2O.$$

On dose l'excès d'acide oxalique par pesée à l'état d'oxalate de chaux.

— Sur l'amidure et l'imidure de silicium. Note de MM. VIGOUROUX et HUGOT.

L'amidure s'obtient par l'action de l'ammoniac sur le chlorure de silicium à la température de 0°. C'est une poudre blanche amorphe, stable seulement au-dessous de 0°. L'imidure prend naissance dès que l'amidure est porté au-dessus de 0°, il a pour formule $Si(AzH)^2$ et l'amidure $Si(AzH^2)^4$. C'est un corps amorphe très stable.

— Combinaison de l'acide ferroazonhydrique avec les composés organiques. Note de MM. CHRÉTIEN et GUINCHANT.

Cette note qui a pour objet l'étude de la combinaison de l'acide ferrocyanhydrique avec l'éther nous apprend que l'acide ferrocyanhydrique forme avec l'éther une combinaison renfermant 1 molécule d'acide et 2 molécules d'éther ; ce composé ne se forme et ne se détruit que sous l'influence d'agents catalytiques tels que la vapeur d'eau ; il peut absorber en outre jusqu'à 0,171 mol. d'éther à 0° pour donner une dissolution solide.

— Préparation des alcools primaires au moyen des acides correspondants, par MM. BOUVEAULT et BLANC.

On obtient les alcools au moyen des acides correspondants en faisant réagir le sodium sur les éthers méthyliques ou éthyliques de ces acides.

$$R - CO^2C^2H^5 + 2\,H^2 = R - CH^2OH + C^2H^6O$$
$$R - CO^2C^2H^5 + Na^4 + 3\,C^2H^6O = R - CH^2OH + 4\,C^2H^5ONa.$$

— Influence de la nature du milieu extérieur sur la formation et l'évolution des composés odorants chez la plante. Note de MM. CHARABOT et HÉBERT.

Cette note montre que c'est en provoquant la transpiration que la fonction chlorophyllienne favorise l'éthérification.

— Nouvelle méthode de dosage de l'acide oxalique dans les urines et les aliments. Note de M. ALBAHARY.

On traite l'urine par le carbonate de sodium, puis on évapore un tiers, puis on ajoute 20 centimètres cubes d'une solution contenant $^0/_0$ 10 parties de chlorure de magnésium et 20 parties de chlorure d'ammonium quand on filtre au bout d'une heure, on additionne d'ammoniaque la liqueur filtrée, on filtre de nouveau après 12 heures et l'on précipite la solution par le chlorure de calcium en présence d'acide acétique. Il faut avoir soin d'ajouter du noir animal en même temps que la solution ammoniacale magnésienne. L'acide oxalique est précipité à l'état d'oxalate de chaux.

— Sur la production du glucose par les tissus animaux. Note de MM. CADÉAC et MOIGNON.

Tous les organes ou tissus de chien et de cheval (hormis le tissu osseux) peuvent, à l'état normal, contenir une petite quantité de glucose. L'asphyxie n'empêche pas la production de glucose mais si elle est prolongée elle en amène la disparition totale.

— Recherches sur les bandes transversales scalariformes striées des fibres cardiaques. Note de M. MARCEAU.

— Action de l'acide carbonique sur l'œuf des Echinodermes. Note de M. VIGUIER.

— Dégénérescence normale des ovules non pondus. Note de M. DUBUISSON.

— Sur le développement de l'ovaire du *Polyxenus lagurus* de Geer. Note de M. LECAILLON.

— Action de l'émulsine sur la salicine et l'amygdaline. Théorie de l'action de l'émulsine. Note de MM. HENRI et LALOU.

L'émulsine forme une combinaison intermédiaire avec le corps à transformer et c'est cette combinaison intermédiaire qui se décompose en régénérant le ferment.

— Sur les formes tératologiques du *Stérigmatocystes nigra* privé de potassium. Note de MM. MOLLIARD et COUPIN.

— Le *Cryptostegia Madagascariensis*. Asclépiadée textile. Note de M. JUMELLE.

Le Cryptostegia Madagascariensis (Lombiro des Sakalaves) est une plante qui a été déjà signalée comme plante à caoutchouc. Elle est susceptible de fournir des fibres textiles supérieures à celles du jute et de l'*Urena lobata* sur laquelle l'attention a été attirée ces derniers temps à la suite de recherches effectuées au Brésil.

— Sur un nouveau groupe de champignons, les *Bornétinées* et sur le *Bornetina Corium* de la phtiriose de la vigne. Note de MM. MANGIN et VIALA.

— Sur la symétrie bilatérale des radicelles du *Pontederia Crassipes*. Mart. Note de M. CHIFFLOT.

— Sur la présence de cristaux microscopiques d'albite dans les dolomies du Trias de la Crète. Note de M. CAYEUX.

— Observations sur des phénomènes de glaciation en Corse. Note de M. CASTELNAU.

— Sur l'existence de deux grands cercles d'instabilité sismique maxima. Note de M. de MONTESSUS DE BALLORE.

— Sur un poulet ayant vécu 7 jours après l'éclosion avec un second jaune dans l'abdomen. Note de M. HOUSSAY.

— Appareil à inhalation d'oxygène. Note de M. GUGLILEMINETTI.

— Etat variable des muscles actifs pendant la durée d'une contraction à l'ergographe. Note de MM. A. IMBERT et GAGNIÈRE.

— Pluie de poussière récemment observée en Islande. Note de M. Stanislas MEUNIER.

— M. PALOUX adresse une note relative à l'insubmersibilité des navires.

— M. CLERC adresse des recherches expérimentales sur la poussée des fluides.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-SEPTIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVII[e] — II[e] PARTIE

Livraison 741 **SEPTEMBRE** **Année 1903**

REVUE DES TRAVAUX RÉCENTS SUR LES HUILES ESSENTIELLES ET LA CHIMIE DES TERPÈNES

Par **M. Gerber.**

(*Suite*) (1)

Études récentes sur la composition des essences

Essence d'aunée. — Sous le nom d'hellénine, ou camphre d'aunée, Gerhardt a décrit un principe cristallisable, extrait par l'alcool de la racine fraîche ou sèche de l'aunée (*inula hellenium*), auquel il attribue la formule $C^{42}H^{28}O^6$ (C = 6 et O = 8) (2).

Plus tard, Kallen (3) a dédoublé le camphre de Gerhardt en deux composés cristallisés dont l'un, fondant à 76° C., a été caractérisé comme une lactone par Bredt et Posth (4) et dénommé par eux allantolactone.

Le second composé cristallin vient d'être étudié par J. Spring (5). C'est également une lactone, isomère de la précédente $C^{15}H^{20}O^2$, fondant à 115°. Cette iso-allantolactone possède des propriétés très voisines de celles de l'allantolactone fusible à 76°. Par ébullition avec une lessive de soude, elle fournit l'iso-allantate de sodium, bien caractérisé ; l'amide de cet acide fond vers 237-239°.

Par réduction au moyen de l'amalgame de sodium en liqueur aqueuse, l'isoallantolactone fournit un hydrodérivé $C^{15}H^{22}O^2$; l'acide hydro-iso-allantique fond à 123°, son amide à 176°.

L'iso-allantolactone, en solution dans l'éther anhydre fixe 1 HCl et en solution alcoolique 2 HCl. Elle contiendrait d'après cela deux doubles liaisons. La distillation de ces chlorhydrates sur la poudre de zinc a fourni un corps à odeur de naphtaline (?) d'où l'hypothèse que ces composés contiendraient un noyau aromatique.

En résumé, l'hellénine de Gerhardt disparaît de la nomenclature et les constituants aujourd'hui connus de l'essence d'aunée sont l'allantol, composé alcoolique de formule $C^{10}H^{16}O$ ou $C^{20}H^{32}O^2$, l'allantolactone et l'iso-allantolactone, toutes deux de formule $C^{15}H^{20}O^2$.

Essence d'Acore (*Acorus calamus* L. roseau aromatique). — Thoms et Beckstroem (6) ont étudié l'alcool $C^{15}H^{26}O^2$ que Kurbatow a isolé, en 1874, des fractions à point d'ébullition élevé de cette essence.

Ce composé offre les caractères des alcools sesquiterpéniques ; il fournit un dérivé monosodique. Bouilli avec de l'acide sulfurique à 50 %, il perd $2H^2O$ et donne un hydrocarbure $C^{15}H^{22}$ dont les constantes sont :

Ebullition sous 15,5 millim.	144° C.
Poids spécifique à 23° C.	0,9324
$[\alpha]_D$ à 26° C.	— 11,31

De la fraction de l'essence bouillant à 150-155° sous 10 millimètres, traitée par l'acide arsénique à 90 %, les auteurs ont isolé : un alcool $C^{15}H^{24}O$, bouillant vers 180° sous 30 millimètres

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, juillet 1903, p. 453. — (2) Gerhardt. — *Traité de ch. org.*, IV, p. 296.
(3) *Ber. der deutsch. Chem. G.*, IX (1873), p. 154. — (4) *Annales de Liebig*, 285, p. 349.
(5) *Arch. der Pharm.*, CCXXXIX (1901), p. 201. — (6) *Sch.*, avril 1902, p. 8.

et un composé qu'ils envisagent comme un polymère de l'asarone (propényltriméthoxybenzène) $C^6H^2(O.CH^3)^3.C^3H^5$.

En effet, ce composé, la « *parasarone* », se transforme en grande partie en asarone, par distillation dans le vide et peut s'obtenir d'ailleurs par l'action de l'acide arsénique à 90 % sur l'asarone. Il ne fournit pas par oxydation l'aldéhyde asarylique de Gattermann et Eggers (1).

On connaît en somme, aujourd'hui, parmi les constituants de l'essence d'Acore :

Le pinène ;
Un sesquiterpène ;
Un alcool sesquiterpénique $C^{15}H^{24}O$;
Un alcool $C^{15}H^{26}O^2$;
Un éther de polyphénol, l'asarone.

Les auteurs poursuivent leurs recherches pour établir les relations entre eux des deux alcools ci-dessus et de l'hydrocarbure $C^{15}H^{22}$.

Essence d'Asaret du Canada (*Asarum Canadense-Gingembre du Canada*). — D'après une ancienne étude de Fr. B. Power (2), cette essence est constituée par un terpène, deux alcools de formule $C^{10}H^{18}O$ et les éthers acétiques et valérianiques de ces alcools à côté de l'éther méthylique de l'eugénol :

$$C^6H^3 \begin{cases} C^3H^5 \\ (O.CH^3)^2 \end{cases}$$

Le composé caractéristique de l'essence d'asaret d'Europe, l'asarone ou propényltriméthoxybenzène :

$$C^6H^2 \begin{cases} C^3H^5 \\ (O.CH^3)^3 \end{cases}$$

n'a pas été rencontré dans l'essence canadienne.

Reprenant cette étude avec les ressources que fournit la technique moderne pour séparer et caractériser les constituants des huiles essentielles, Power, en collaboration avec Fr. B. Lees (3), a reconnu dans l'essence d'asaret du Canada :

1° Un phénol $C^9H^{12}O^2$;
2° Du pinène probablement sous les deux modifications *d* et *l* ;
3° Du linalol *d* ;
4° Du bornéol *l* ;
5° Du terpinéol *l* ;
6° Du géraniol ;
7° L'éther eugénolméthylique ;
8° Une huile bleue oxygénée à caractère alcoolique ;
9° Une lactone $C^{14}H^{20}O^2$;
10° De l'acide palmitique ;
11° De l'acide acétique ;
12° Un mélange d'autres acides gras intermédiaires, non caractérisés.

Le constituant principal est l'éther eugénolméthylique 37 % environ. Les éthers des alcools 3, 4, 5 et 6, calculés en acétates, représentent 27,5 % de la masse ; la teneur totale en alcool 35 %, dont environ 13 % à l'état libre. Le pinène forme les 2 % de l'essence ; il reste donc à peu près 20 % pour l'ensemble des autres constituants, phénol, lactone, huile bleue, etc.

Essence d'Alpinia malaccensis. — P. Van Romburgh (4) a examiné l'essence obtenue par distillation de l'*alpinia malaccensis* Roze, plante indigène à Java et dans tout l'archipel malais. Le rendement est de 0,16 à 0,2 % du poids des feuilles, en huile essentielle plus lourde que l'eau, $d = 1,020$ à $1,032$ à 27° C., de faible pouvoir rotatoire, environ 6°,5 pour le tube de 200 millimètres. Par refroidissement, cette essence fournit des aiguilles blanches de cinnamate de méthyle :

$$C^6H^5 - CH = CH - CO^2.CH^3$$

composé qui n'a pas encore été signalé parmi les constituants des huiles essentielles et qui forme les 3/4 du produit. Le reste est du pinène bouillant à 158-160° de poids spécifique 0,857 à 26°, de pouvoir rotatoire + 43°,20 pour 200 millimètres.

---

(1) *Ber. der deutsch. Chem. G.*, XXXII, p. 289.
(2) *Thèse*, Strasbourg, 1880.
(3) *Journ. Chem. Soc.*, LXXXI, p. 59, d'après *Ber. Sch.*, avril 1902.
(4) *Acad. des Sciences d'Amsterdam*, 1900, p. 445.

Anis. Anéthol. — En traitant l'anéthol par l'oxyde jaune de mercure et l'iode en solution alcoolique (acide hypo-iodeux naissant), Bougault (1) a obtenu un aldéhyde de la formule :

$$C^6H^4 \begin{cases} CH \begin{cases} COH \\ CH^3 \end{cases} \\ OCH^3 \end{cases}$$

qui donne par oxydation l'acide méthoxyhydratropique :

$$C^6H^4 \begin{cases} CH \begin{cases} CO^2H \\ CH^3 \end{cases} \\ O.\ CH^3 \end{cases}$$

Cette formule a été établie par la synthèse de cet acide, en partant de l'acide atropique.

Cette réaction est générale. L'auteur l'a appliquée à d'autres composés cycliques à chaîne latérale propénylique. Tous se transforment en aldéhydes à chaînes pseudo-propényliques :

$$R - CH = CH - CH^3 \quad \text{donnant} \quad R - CH \begin{cases} COH \\ CH^3 \end{cases}$$

Il a obtenu des aldéhydes de ce type avec le méthyliso-eugénol, l'iso-safrol, l'iso-apiol (2).

Essences de Basilic de Java. — Le basilic est une plante originaire des Indes orientales. Importée sur le littoral méditerranéen, elle y fournit une essence dont l'étude est due à Dupont et Guerlain (3). Ces auteurs en ont isolé environ 60 % d'estragol ou méthylchavicol et 16 % de linalol.

A Java, cette plante est cultivée sous trois variétés principales connues sous les noms indigènes de *selasih mekah* ou *besar*, *selasih hidjan* et *selasih itam* (4).

La dernière variété ne donne à la distillation qu'une proportion insignifiante d'huile qui n'a pu être étudiée.

La variété *hidjan* a fourni 0,2 % d'une essence à odeur de fenouil, de densité 0,948 à 25° C. ; la masse principale distillant entre 214 et 218° a été caractérisée comme méthylchavicol, par sa transformation en anéthol, au moyen de potasse alcoolique et oxydation de l'anéthol en acide anisique.

Le rendement en essence de la variété *selasih besar* a varié de 0,18 à 0,32 % avec une densité de 0,89 à 0,94 à 26°. L'auteur y a dosé de 30 à 46 % d'eugénol. Il en a isolé de plus, par rectification dans le vide des portions légères, un hydrocarbure de poids spécifique 0,794 à 22° ou 0,801 à 15°, indice de réfraction 1,4861. Ce corps, bouillant entre 73 et 74° sous une pression de 21 millimètres, est un nouveau terpène $C^{10}H^{16}$, caractérisé par son extrême avidité pour l'oxygène qu'il absorbe rapidement en se résinifiant. L'auteur le dénomme ocymène (*de ocymum basilicum L.*) et en poursuit l'étude en même temps que celle d'un sesquiterpène qui paraît coexister avec lui dans l'essence de *selasih besar*.

Essence de Bergamote. — Rappelons ici l'important travail de Soldaini et Berte sur l'analyse et la recherche des falsifications des essences d'hespéridées. Le mémoire de ces savants a été publié *in extenso* dans ce recueil (5).

Une nouvelle falsification de cette essence a été signalée depuis par Gulli (6). Elle consiste dans l'addition de chlorhydrate d'essence de térébenthine.

En faisant passer dans l'essence de térébenthine un courant de gaz chlorhydrique, on obtient une huile dont le coefficient de saponification correspond à 18-20 % d'acétate de linalyle. L'addition de 5 à 10 % de ce produit à l'essence de bergamote n'en modifie pas sensiblement les constantes physiques et abaisse tout au plus 1 à 2 % la teneur en éthers calculée en acétate de linalyle.

L'auteur a examiné trois essences commerciales dont les caractéristiques étaient :

d à 15° C.	0,882	0,8817	0,881
$(\alpha)_D$	+ 10°,50'	+ 8°	+ 6°
Teneur en éther	36,05 %	36,75 %	36,40 %

Les deux premières contenaient 5 % environ, la troisième au minimum 10 % de chlorhydrate d'essence de térébenthine. Le meilleur moyen de caractériser cette falsification consiste à faire

(1) C. R., CXXX, p. 1766 et 131, pp. 42 et 270.
(2) Bougault. — *Bull. Soc. Chim.* (3), 25-444. — (3) *Monit. Scient.*, 1899, p. 789.
(4) P. Van Romburgh. — *Académie des sciences d'Amsterdam*, 1900, p. 446, d'après le *Bulletin* de Schimmel et Cie, avril 1901.
(5) *Monit. Scient.*, 1901, p. 180. — (6) *Chemist and Drugg.*, 1901, p. 383.

bouillir quelques grammes de l'essence douteuse avec de la potasse alcoolique, à chasser l'alcool et les substances volatiles par la vapeur d'eau et à chauffer doucement le résidu jusqu'à siccité. On reprend par l'eau, ajoute un excès d'acide nitrique et titre le chlore dans la liqueur filtrée au moyen de nitrate d'argent.

Dans le même recueil (1), G. H. Ogston et Moore publient une série de déterminations des constantes de l'essence de bergamote. Entre le poids spécifique, la teneur en éthers et le pouvoir rotatoire, il existerait, d'après ces auteurs, des relations assez régulières pour qu'on puisse considérer comme douteuse toute essence dont les caractères présenteraient entre eux un écart sensible d'avec la moyenne habituelle. Toutefois, ce criterium perd toute valeur lorsqu'il s'agit d'essences préparées avec des fruits d'incomplète maturité, par exemple ceux abattus par les orages. Il est également inapplicable à une essence très colorée obtenue avec un fruit bâtard qui ne mûrit jamais complètement, connu sous le nom de bergamote noire, que les producteurs ajoutent en petite quantité à l'essence normale. Cette « essence of black bergamot » est pauvre en éthers (moins de 28 °/₀ d'acétate) et possède cependant un poids spécifique assez élevé, allant jusqu'à 0,898.

On sait que l'essence de bergamote obtenue par expression contient environ 5 °/₀ d'un composé non entraînable à la vapeur d'eau, inodore, fondant à 188°, le bergaptène que Pomeranz (2) a caractérisé comme l'éther monométhylique d'une dioxycoumarine.

H. von Soden et W. Rojahn (3) ont isolé des produits de rectification de l'essence de bergamote un stéaroptène, différent du bergaptène, cristallisé, inodore. Ce composé, la bergaptine, cristallise en aiguilles fondant à 59°,5. Il paraît contenir un noyau aromatique analogue à celui de la coumarine. Comme le bergaptène, il fixe facilement le brome et s'hydrolyse par la potasse alcoolique en engendrant un acide. Il ne contient ni OH ni OCH^3 ; sa constitution reste à déterminer.

Lors de la taille des arbres, vers février-avril, quelques producteurs recueillent et distillent les feuilles du bergamotier. Le produit, sorte de petits grains de bergamote, est d'assez faible quantité, à peine 150 grammes par 100 kilogrammes de feuilles. Il sert surtout à falsifier l'essence de néroli ou de petits grains et on le falsifie lui-même en ajoutant, dès l'alambic, de l'essence de térébenthine, des feuilles, branchilles, jeunes repousses de bigaradier, etc. Le produit pur étudié par Gulli (4) a, comme caractéristiques :

Densité	0,870-0,873
Pouvoir rotatoire spécifique	+ 25° environ
Teneur en éthers	32-34 °/₀

Il est soluble dans son volume d'alcool à 90 °/₀.

Le principal constituant éthéré est l'acétate de linalyle ; il contient aussi une petite quantité d'éther méthylanthranilique.

Autres essences d'hespéridées

Essence de Cédrat. — On confond souvent entre elles les essences de *citron*, de *limon* et de *cédrat*. Cette dernière peut provenir, d'après Gulli (5), de l'une des variétés suivantes :

citrus medica var. *vulgaris* (Risso) appelé dans le pays *cedro* ;
citrus medica var. *gibocarpa* ou *citrea* (Risso) appelé *cedrino* ;
citrus medica var. *rhegina* (Pasquale) appelé *cedrone*,

cultivées en Sicile et en Calabre. Elle porte en Italie le nom d'essence de cedro ou cedrino, en France le nom d'essence de cédrat ; les Allemands l'appellent essence de cedro ou de cédrat, les Anglais essence de citron, réservant le nom d'essence de limon pour l'essence de citron ordinaire.

De cette synonymie devaient résulter de multiples confusions. Le peu de concordance des caractères attribués par divers auteurs récents à l'essence de cédrat, montre que cette confusion dure encore. S'il faut en croire Burgess (6), elle ferait surtout l'affaire des fraudeurs qui vendent sous le nom d'essence de cédrat des mélanges d'essence de citron, de verveine, additionnés quelquefois d'un peu d'essence de roses. Cet auteur trouve à l'essence de cédrat authentique les caractères suivants :

$$d \text{ à } 15° \text{ C} = 0,8513$$
$$\alpha_D = +80°13'$$
$$n_D \; 20° \text{ C} = 1,4750$$

A la distillation, sous pression réduite à 10 millimètres, il a passé 90 °/₀ de l'essence entre 60 et 64°. Cette fraction, rectifiée une seconde fois, distille, à la pression atmosphérique à 173-174°

(1) *Chemist and Drugg.*, 1902, p. 154. — (2) *Monatsh. f. Ch.*, 1891, p. 379, et 1893, p. 28.
(3) *Pharm. Ztg.*, 1901, p. 778. — (4) *Chemist and Druggist.*, LX (1902), 995.
(5) *Chem. and. Drugg.*, LX, p. 19 ; *Bulletin Roure, Bertrand fils*, octobre 1902, p. 53.
(6) *The Analyst.*, XXVI (1901), p. 260, d'après Schimmel, avril 1902, p. 19.

et consiste en limonène, sans doute accompagné de dipentène (pouvoir rotatoire + 89° seulement). Les portions distillant, sous 10 millimètres de pression, au-dessus de 64 et jusque vers 85° C. contiennent du citral, dont la proportion totale dans l'essence serait d'environ 6 %. L'auteur en a isolé de plus une combinaison solide, fondant vers 145°, de formule $C^{18}H^{18}O^{6}$, probablement identique au *citraptène* de Crismer, étudié récemment par Theulier et Schmidt (1).

Gulli (2) donne pour l'essence de cédrat préparée par lui-même avec les fruits du cédratier des confiseurs (cedrone), les caractères :

$$d \text{ à } 15° \text{ C} = 0{,}8706$$
$$\alpha_D = +67°$$

qui s'accordent avec ceux trouvés, il y a plusieurs années, dans les laboratoires de Schimmel et Cie ($d = 0{,}871$ et pouvoir rotatoire + 67°8'), mais s'écartent sensiblement des chiffres de Burgess.

Dans la question est intervenue une compagnie anglaise d'essences qui s'est complue à mettre en contradiction Schimmel et Cie avec eux-mêmes et qui a publié (3) l'analyse d'une essence de cédrat, fournie par cette maison, possédant des caractères différents de ceux qu'elle-même attribue à l'essence pure. Schimmel et Cie conviennent du fait (4) qu'ils attribuent à une confusion avec de l'essence de citron (lemon).

Cela prouve, dans tous les cas, que l'essence de cédrat authentique est un produit fort rare.

Essence de Citron. — De récents travaux ont augmenté la liste, déjà longue, des composés connus et isolés de cette essence.

Rappelons d'abord les études de H. Von Soden et W. Rojahn (5) qui en ont extrait deux nouveaux aldéhydes, caractérisés comme aldéhydes octylique et nonylique.

M. E. Burgess (6) avait déjà signalé dans l'essence de citron, la présence d'un aldéhyde gras, donnant par oxydation un acide huileux. Le même auteur a étudié le stéaroptène que Brisset, Blanchet et Sell, Mulder, avaient déjà isolé. Ce composé, le citroptène, s'obtient à l'état cristallisé en dissolvant l'essence dans son volume d'acétone, ajoutant 1/5 de volume d'eau et laissant reposer pendant 24 heures. Recristallisé dans l'alcool et l'éther, il fond à 145°, sa solution alcoolique présente une sensible fluorescence bleue. Il fournit un dibromure cristallisé et donne à l'oxydation des acides carbonique et oxalique.

E. Schmidt, qui a étudié le même composé, lui attribue le point de fusion 146-147°. L'analyse élémentaire conduit à la formule $C^{11}H^{10}O^{4}$. C'est vraisemblablement, comme le bergaptène, un anhydride d'acide ou une lactone se rattachant au groupe de la dioxycoumarine.

Le même auteur a, de plus, isolé des résidus de distillation de l'essence de citron un phénol fondant vers 89°, se colorant en rouge avec l'acide sulfurique concentré mais ne réagissant pas avec le perchlorure de fer.

La présence de pinène dans l'essence de citron, déjà signalée par quelques auteurs, contestée par d'autres, a été établie définitivement par Burgess et Child (7). Au moyen d'un déphlegmateur de Young à 12 boules, ils ont isolé une petite portion de cet hydrocarbure, en sa modification gauche, qu'ils ont identifié par son chlorhydrate fondant vers 124° C.

Les chimistes de Schimmel et Cie ont contrôlé cette assertion (8) et reconnu, dans les portions de tête distillées de plusieurs parties d'essence de citron authentiques, de petites quantités de pinène. En fractionnant ces têtes de rectification terpéniques ils ont réussi à en séparer, outre le pinène, une trace d'un autre hydrocarbure qu'ils pensent être du camphène gauche et de la méthylhepténone. Enfin, des queues de distillation, ils ont séparé du terpinéol de point de fusion 35° (Δ^1-terpène-8-ol).

La liste des constituants de l'essence de citron, aujourd'hui connus, comprend d'après ces savants :

Le limonène droit (Wallach, *Lieb. Ann.* 227 (1885) 290) ;
Le cymène (Bouchardat et Lafont, *J. de Pharm.*, 27 (1893), 49) ;
Le phellandrène (Schimmel et Cie, *Ber. der deutsch. Chem. Ges.*, octobre 1897, p. 23) ;
Le citral (J. Bertram, *Ber. der deutsch. Chem. Ges.*, octobre 1888, p. 17) ;
Le citronellal (Doebner, *Ber. der deutsch. Chem. Ges.*, 27 (1894), 352) ;
L'acétate de géranyle (Umney et Swinton, *Pharm. journ.*, 61 (1898), 196 et 370) ;
Un sesquiterpène (Oliveri, *Gazz. chim. ital.* (1891), p. 318) ;
Les aldéhydes octylique et nonylique, v. Soden et Rojahn (*loc. cit.*) ;
Le pinène (Burgess et Child, *loc. cit.*) ;
La méthylhepténone (Schimmel et Cie).
Le terpinéol fondant à 35° C. (Schimmel et Cie).

(1) Voir plus loin : essence de citron. — (2) *The Chemist and Drugg.*, LX, 1902, p. 19.
(3) *Ibid*, LXI (1902), 132. — (4) *Bulletin* d'octobre 1902. — (5) *Monit. Scient.*, 1902, p. 768.
(6) *Chem. Ztg.*, 1901, p. 602. — (7) *Journ. of the Soc. of. chem. Ind.* 1901, p. 1176.
(8) *Ber. der deutsch. Chem. Ges.*, avril 1902, et octobre 1902.

Ils avouent d'ailleurs qu'en mélangeant ces constituants dans les proportions où ils figurent approximativement dans l'essence de citron, on n'obtient pas un succédané utilisable de cette essence. Il semblerait qu'elle contient encore *plusieurs* autres corps importants pour former son bouquet spécifique.

Recherche des falsifications de l'essence de citron. — A cette fin, Burgess et Child (1) notent les points suivants :

1° Poids spécifique à 15° C. ;
2° Pouvoir rotatoire déterminé dans le tube de 100 millimètres ;
3° Indice de réfraction, pris à la température de 20° C. au moyen du réfractomètre d'Abbé ;
4° La teneur en citral de 25 centimètres cubes d'essence ;
5° La distillation fractionnée.

Ils admettent comme caractéristiques des essences pures, un poids spécifique compris entre 0,856 et 0,858, rarement 0.860.

Le pouvoir rotatoire varie de + 58 à + 63°, l'indice de réfraction de 1,4733 à 1,4830.

Pour le dosage du citral, les auteurs font choix, entre les diverses méthodes connues, des procédés au sulfite ou bisulfite de sodium. La teneur en cet aldéhyde va de 4 à 7 °/₀, exceptionnellement au-dessus.

Les principaux agents employés à la falsification de l'essence de citron sont les terpènes isolés de cette essence, l'essence de térébenthine associée au citral, de l'essence de lemongrass, plus rarement de l'essence de citron distillée, l'essence de bois de cèdre et la stéarine.

La première falsification est la plus difficile à déceler ; la fabrication des essences déterpénées en a rendu la matière première très accessible et l'essence naturelle contient environ 90 °/₀ de ces terpènes. La recherche méthodique de ces falsifications s'effectue en fractionnant sous une pression réduite vers 15 millimètres, 100 centimètres cubes de l'essence et recueillant à part les 10 premiers, puis les 70 centimètres cubes suivants. Les 20 centimètres cubes résiduels donnent, par entraînement à la vapeur d'eau, une troisième fraction dont on déterminera les caractéristiques de déviation et de réfraction.

Voici, comme exemple, les résultats d'un pareil fractionnement avec l'essence pure :

Numéro de la fraction	Recueillie dans le nombre de minutes	Pression durant l'opération	Point d'ébullition	Pouvoir rotatoire	Indice de réfraction
1	7	14 millim.	64°	+ 55°30′	72°
2	36	13 »	71°	70°40′	73°4
3	résidu	—	—	10°56′	82°5

Les indices de réfraction sont reportés en degrés du butyro-réfractomètre de Zeiss.

Les auteurs examinent aussi la fabrication de l'essence de citron déterpénée à laquelle ils attribuent les caractères suivants :

Poids spécifique à 15° C.	0,895 à 0,899
Pouvoir rotatoire	— 5° à — 8°30′
Indice de réfraction	1,4810 à 1,4822
Teneur en citral	Comprise entre 40 et 50 °/₀

Ogston et Moore (2) signalent d'assez notables différences de propriétés entre les essences récoltées d'une année à l'autre, d'une région à l'autre.

Cependant dans la généralité des cas, les chiffres obtenus tombent entre les limites acceptées par les auteurs précédents.

Essence d'Oranges (*Portugal*). — D'après Ogston et Moore, les caractéristiques de cette essence sont toujours serrées entre d'assez étroites limites : le poids spécifique entre 0,848 et 0,850, le pouvoir rotatoire entre + 96° et + 99°.

Il n'est pas exact, comme l'ont avancé quelques expérimentateurs, que le pouvoir rotatoire des premiers 10 centimètres cubes distillés sous la pression ordinaire soit inférieur à celui de l'essence tout venant. Les auteurs ont constamment observé, au contraire, une rotation un peu plus forte d'environ 1° Ils admettent que si la différence constatée n'atteint pas au moins ce degré *en plus*, il y a présomption de falsification par l'essence de citron ou par les terpènes de cette essence.

Essence d'Oranges douces. — Ce recueil a publié *in extenso* l'important travail de Karl Stephan sur cette essence (3). Il nous suffira de rappeler ici que Stephan a, le premier, signalé dans les essences d'hespéridées, la présence d'alcools, d'éthers et d'aldéhydes gras comme l'alcool nonylique, l'éther caprylique, l'aldéhyde décylique normal, etc.

(1) *Loc. cit.* — (2) *Chemist and Drugg.* 60 (1902), p. 154. — (3) *Monit. Scient.* 1901, p. 577).

Essences de Néroli (*fleurs d'oranger*). — L'essence de néroli a fourni le thème de plusieurs études très poussées en particulier de Charabot et Pillet [1], de Gildemeister [2], de Hesse et Zeitschel [3], de Jean Gras, Eug. Theulier, des collaborateurs de la maison Schimmel et Cie. Jeaucard et Satie, J. C. Umney et C. T. Bennet, d'autres encore ! Elle peut passer justement comme l'une des essences les mieux connues, l'une de celles aussi que d'habiles manipulateurs sont arrivés à reproduire avec le plus de fidélité par des mélanges de constituants empruntés à d'autres sources qu'à la fleur même de l'oranger, quelques-uns même fournis par synthèse.

Charabot et Pillet ont comparé l'essence de néroli (distillée de fleurs de l'oranger avec l'essence de petits-grains distillée des feuilles, jeunes pousses. fruits verts, fleurs en boutons, etc.).

Le tableau ci-dessous contient le résumé de leurs observations [4].

	Neroli	Petits grains
Densité à + 15°	0,871 à 0,876	0,891 à 0,894
Pouvoir rotatoire (tube de 100 millim.	+ 3 à + 5°	— 4 à — 7°
Indice de réfraction n_D	1,470 à 1,474	—
Teneur en éthers.	10 à 20 %	50 à 70 %

L'addition des essences de citron, d'orange et de bergamote a pour effet d'augmenter le pouvoir rotatoire du néroli. Au contraire, les essences de petits-grains et de linalol réduisent cette constante.

L'essence de petits-grains ne renferme que de faibles proportions de limonène.

Gildemeister [5] a, le premier signalé dans l'essence de néroli la présence d'un éther d'acide amidé, l'anthranilate de méthyle :

$$C^6H^4 \begin{cases} CO^2CH^3 & (1) \\ AzH^2 & (2) \end{cases}$$

Cette découverte a été confirmée par E. et H. Erdmann [6], ainsi que par Hesse et Zeitschel [7]. Elle a marqué un pas important dans l'étude analytique de l'essence de néroli et des essences analogues.

On sait que la distillation de la fleur d'oranger fournit, outre l'essence dite de *néroli*, un autre produit marchand, aussi important que l'essence au point de vue commercial : l'eau de fleurs d'oranger. Pour beaucoup de producteurs, cette dernière est l'objet essentiel ; ceux-ci distillent sans cohober du tout. D'autres cohobent plus ou moins pour préparer de l'eau de fleurs d'oranger double, triple, etc. Le fabricant qui a surtout en vue d'obtenir l'essence qui réduit au minimum la proportion d'eau distillée. De là des variations notables de la composition quantitative de l'essence, suivant la proportion d'eau condensée en même temps.

D'après Hesse et Zeitschel [8], les portions demeurées en dissolution dans l'eau de fleurs d'oranger, obtenue suivant la méthode usuelle dans le sud de la France, sans cohobation, représentent à peu près le tiers, en poids, de l'ensemble des composés volatils de la fleur.

Le poids spécifique de l'essence extraite par l'éther de l'eau de fleurs d'oranger est de 0,950 à 15°, le pouvoir rotatoire $\alpha_D = + 2°0'$, l'indice de saponification 72.

La teneur en anthranylate de méthyle est particulièrement élevée, voisine de 16 %. Il en résulte que l'essence complète de la fleur contiendrait environ 5 % de cet éther, tandis que l'essence de néroli en accuse rarement au delà de 1 %.

De fait, l'essence préparée en extrayant le parfum de la fleur au moyen de solvants volatils a donné à l'analyse 7,6 % d'anthranylate.

L'enfleurage, comme nous le savons [9], n'a donné qu'une minime proportion d'essence dont voici les caractères :

Densité à + 15° C..	0,909
α_D	— 8°,34'
Coefficient de saponification	58,2
Teneur en anthranylate de méthyle	5,2 %

Parmi les produits de saponification de l'essence extraite de l'eau de fleurs d'oranger, les auteurs ont reconnu l'alcool phényléthylique, l'acide phénylacétique, le géraniol, enfin l'indol.

Pour distinguer entre les diverses essences que fournit la fleur de l'oranger, les auteurs proposent de dénommer *essence de néroli*, l'huile volatile surnageant l'eau de fleur d'oranger ; dans

(1) *Bull. Soc. chim.*, 19, p. 853. — (2) *J. f. prakt ch.*, 59, p. 850. — (3) *Monit. Scient.*, 1902, p. 761.
(4) *Bull. Soc. chim.*, 19 (1899), p. 853. — (5) *Loc. cit.*
(6) *Ber. der deutsch. Chem. Ges.*, 32 (1899), p. 1213. — (7) *Monit. Scient.*, *loc. cit.*
(8) *Journ. f. prakt. Ch.*, 64 (1901), 245, et *Monit. Scient.*, 1902, *loc. cit.*
(9) *Monit. Scient.*, juillet 1903, p. 460.

la distillation ordinaire, *essence de fleurs d'oranger* le produit repris par un traitement à l'éther de l'eau de fleurs d'oranger. Enfin le nom d'*extrait volatil de fleurs d'oranger* est réservé à l'huile obtenue en épuisant la fleur au moyen d'un solvant volatil. Nous nous servirons à l'avenir de ces termes; mais, avant le résumer les dernières publications des auteurs sur ce sujet et suivre autant que possible la chronologie des recherches, signalons les résultats obtenus par E. et H. Erdmann [1] qui ont isolé des résidus de rectification de l'essence de néroli une paraffine, fondant vers 54°, en paillettes nacrées, probablement en C^{27} et obtenu, en examinant les produits de tête, la réaction du pyrrol. Ils font observer toutefois que cette dernière réaction n'apparaît pas de façon constante et qu'elle manque dans certaines essences.

En reprenant cette étude, les chimistes de la maison Schimmel [2] n'ont pas pu caractériser le pyrrol dans leur essence d'origine sûre, mais ils ont réussi à en isoler et identifier divers autres constituants :

Le pinène lévogyre ;
Le camphène lévogyre ;
Le dipentène ;
L'aldéhyde décylique ;
Les acides phénylacétique et benzoïque.

Vraisemblablement ces derniers y existent à l'état d'éthers benzyliques ou phényléthyliques.

Un alcool en $C^{10}H^{18}O$ sans doute identique à celui que les mêmes savants ont trouvé en proportion notable dans l'essence de petits-grains bouillant vers 76-70°, sous une pression de 7 à 8 millimètres et donnant avec l'isocyanate de phényle un dérivé uréique fondant à 65°;

Le terpinéol droit, fondant à 35°;

Enfin l'indol déjà signalé par Hesse.

A cette liste déjà longue, les récents travaux de Hesse et Zeitschel [3] ont ajouté encore :

Des traces d'acide acétique et palmitique ;

Un alcool sesquiterpénique, bouillant vers 276-277° le nérolidol $C^{15}H^{26}O$;

Un alcool isomère du géraniol, très voisin de celui-ci par ses propriétés et son odeur mais ne donnant pas de combinaison cristallisée avec le chlorure de calcium. Ce nouvel alcool, dénommé *nérol*, fournit un diphényluréthane fondant vers 73-76°. Le *géraniol* et le *nérol* existeraient dans l'essence de néroli sous forme d'acétates et à l'état d'alcools non combinés.

En résumé, la composition de l'essence de néroli serait, suivant Hesse et Zeitschel, représentée par le tableau suivant :

Constituants			Teneur approximative
Hydrocarbures 35 %	1 Pinène.		35 %
	2 Camphène.		
	3 Dipentène.		
	4 Paraffine en C^{27}.		
Alcools terpéniques et leurs dérivés 47 %	5 Linalol gauche.		30 %
	6 Acétate de linalyle.		7 »
	7 Terpinol *d*.		2 »
	8 et 9 Géraniol + Nérol.		4 »
	10 et 11 Acétates correspondants.		4 »
Dérivés sesquiterpéniques 6 %	12 Nérolidol *d*		6 %
Composés azotés 0,7 %	13 Ether méthylanthranilique		0,6 %
	14 Indol	moins de	0,1 »
Acides et phénols 0,1 %	15 Acide acétique.		—
	16 Acide palmitique.		—
Résines et autres constituants inconnus parmi lesquels on a reconnu :	Aldéhyde décylique. Ethers des acides phénylacétique et benzoïque.		11,2 %

Essence de fleurs d'Oranger. — En épuisant méthodiquement par un solvant (non spécifié) environ 30 tonnes d'eau de fleurs d'oranger, les auteurs ont obtenu quelque 10 kilogrammes d'essence, débarrassée par entraînement à la vapeur d'eau des portions résineuses.

(1) *Ber. der deutsch. Chem. Ges.*, XXXII (1899), p. 1214.
(2) *Loc. cit.*, octobre 1902, p. 60.
(3) *Journ. f. prakt. Chem.*, 66 (1902), p. 481, d'après un tirage à part daté de janvier 1903.

Cette huile présente les caractères suivants :

Densité à + 15°	0,945
Déviation (dans le tube de 100 millimètres)	+ 2°,30′
Indice de saponification	49

correspondant à :

Anthranilate de méthyle	13,3 %
Dosage direct de cet éther	11,6 »

la différence est à calculer en acétate de linalyle.

Alcools libres dans l'essence	50 à 51 %

Sauf les terpènes et les acétates d'alcools primaires, l'essence de fleurs d'oranger contient les mêmes constituants que l'essence de néroli, mais les rapports quantitatifs sont très différents.

Ainsi les alcools qui ne forment que 35 à 38 % de l'essence de néroli représentent ici plus des 50 % du poids total.

L'anthranilate de méthyle au lieu de 0,6 % forme de 12 à 16 % de l'essence de fleurs. Au contraire, les éthers d'alcools terpéniques sont ici en moindre quantité : de 3 à 5 % au lieu de 15 à 16 % dans le néroli.

Extrait volatil de fleurs d'Oranger, essence normale. — L'extraction directe des fleurs au moyen d'un solvant volatif, dans l'espèce l'éther de pétrole, fournit, après évaporation du solvant un produit contenant, à côté des composants volatils, une proportion considérable des résines et cires qui vernissent les pétales de la fleur. Ce produit (essence concrète de fleurs d'oranger) répand un parfum qui se rapproche beaucoup plus de celui de la fleur que celui de l'essence de néroli ou de l'essence de fleurs d'oranger. On l'étend d'alcool, essore, soumet au froid les fractions liquides pour y faire cristalliser plus complètement les stéaroptènes, essore à nouveau et finalement sépare l'alcool par distillation. Le produit est enfin rectifié à la vapeur d'eau (1) ; l'eau condensée fournit par extraction à l'éther une portion d'essence qu'on réunit à l'huile volatile. On obtient ainsi l'extrait volatil à raison d'environ 806 grammes pour 1000 kilogrammes de fleurs. Caractères :

Densité à + 15°	0,913
Déviation (tube à 100 millimètres)	— 2°
Coefficient de saponification	117,2

correspondant à 41 % d'acétate de linalyle.

Teneur en anthranilate de méthyle	6,5 %

Le résidu *non entraînable* à la vapeur d'eau de la dernière rectification avait un poids spécifique de 0,970 — coefficient de saponification 92,4.

L'examen de ce produit et le dosage approché de ses constituants ne sont pas terminés.

Les auteurs ont institué des essais pour déterminer la résistance à la saponification des constituants éthérés de l'essence de néroli lors de la distillation à la vapeur d'eau. Ils ont reconnu que l'éther méthylanthranilique distille tout à fait inaltéré, tandis qu'une ébullition de 3 heures saponifie environ 20 % de l'acétate de linalyle mis en œuvre (2).

Caractères analytiques des essences pures de Néroli. — D'après Eug. Theulier (3), les essences de néroli de la récolte 1901 offraient les caractéristiques suivantes étudiées sur 33 échantillons récoltés dans le midi de la France :

		Moyenne
Poids spécifique à 15° C. compris entre	0,869 et 0,8726	— 0,8709
Pouvoir rotatoire à 23° C.	+ 2°,50′ et + 7°,20′	+ 4°,48′
Teneur en acétate de linalyle	8,08 à 14,70	11,27 %
Teneur en anthranilate de méthyle	0,42 à 1,10	0,77

Un travail analogue a été exécuté par Jean Gras sur diverses récoltes (4). L'auteur constate que le pouvoir rotatoire moyen varie d'une saison à l'autre. Ainsi il a trouvé :

Pour les essences de 1899 des variations de	+ 3°,22′ à + 5°,24′
» » 1900 »	+ 2° à + 5°,40′
» » 1901 »	+ 4°,20′ à + 7°
» » 1903 »	+ 2°,27′ à + 4°,16′

(1) Opération peut-être inutile. Les auteurs eux-mêmes signalent que l'entraînement à la vapeur d'eau saponifie une fraction des éthers de la fleur d'oranger.

(2) L'hydrolyse facile de l'acétate de linalyle a été signalée déjà par plusieurs expérimentatenrs. C'est la saponification considérable de cet éther par entraînement à la vapeur d'eau qui explique, par exemple, l'énorme différence de parfum de l'essence de bergamote obtenue par expression et de celle que fournit la distillation à la vapeur. — (3) *Bull. Soc. Chim.*, 25 (1901), 762.

(4) Schimmel. — *Berichte*, octobre 1901, p. 42, et octobre 1902, p. 58.

Dans les expériences sur la récolte de 1901, poursuivies dans la période du 23 mai au 4 juin, l'auteur a constaté que le rendement en essence par 1 000 kilogrammes de fleurs a constamment augmenté ; du début à la fin des distillations il a passé de 0,900 kil. à 1,500 ‰.

En 1902, les rendements ont suivi la progression indiquée dans le tableau suivant, qui montre aussi les variations du poids spécifique, du pouvoir rotatoire et de l'indice de saponification.

Dates	Rendements par 1 000 kilogr. de fleurs	Poids spécifique	Pouvoir rotatoire	Indice de saponification
12-13-14 mai	0,850	0,8725	+ 2°,51′	43
15-16 mai	1,000	0,8745	+ 2°,52′	47
17-18 »	1,010	0,8750	+ 3°,18′	48
19-20 »	1,040	0,8750	+ 3°,14′	48
21-22 »	1,120	0,8729	+ 3°,54′	44
23 mai	1,220	0,8727	+ 3°,32′	47
24 »	1,150	0,8723	+ 2°,53′	50
25 »	1,330	0,8725	+ 2°,27′	47
26 »	1,260	0,8720	+ 2°,53′	43
27 »	1,220	0,8727	+ 4°,16′	42
28 »	1,200	0,8726	+ 4°,13′	44
Moyenne d'ensemble	1,118	0,8733	+ 3°,22′	45
Moyenne d'ensemble observées sur les produits d'autres fabricants :				
A		0,8721	+ 5°,28′	36
B		0,8737	+ 4°,05′	—
C		0,8729	+ 3°,38′	42
D		0,8751	+ 3°,54′	38
E		0,8727	+ 5°,14′	35

Une essence de néroli, d'origine chinoise, a été examinée par J. C. Umney et C. T. Bennett (1). Elle proviendrait des fleurs des *citrus triptera trifoliata* dont le fruit ressemble à la mandarine et dont le tronc et les branches sont couverts d'épines. Les caractéristiques sont : poids spécifique = 0,850 — pouvoir rotatoire + 35°, distillation entre 165 et 220°C. — teneur en éthers (calculés en acétate de linalyle) 4,97 %, teneur totale en alcools 25,17 %. On voit que ces caractères différencient complètement cette essence du néroli français. Elle possède cependant un parfum agréable et fin.

E. Theulier a examiné (2) une essence obtenue par distillation des *fleurs de l'oranger doux*. Ce produit de couleur jaune foncé n'a pas le parfum du néroli ordinaire.

Poids spécifique à 23° C.	0,860
Pouvoir rotatoire	+ 29°,30′
Teneur en éthers	6,35 %

L'alcool ajouté à cette essence y provoque la formation d'un précipité d'apparence soyeuse, sans doute une paraffine qui, isolée par le froid et recristallisée, fond à 55° C.

L'essence bout entre 160° et 233° sous la pression ordinaire.

L'auteur a réussi à y caractériser le camphène *d* par l'isobornéol dérivé, fondant à 212°, le limonène *d*, par son tétrabromure fondant à 105°, le linalol *d*, par transformation en citral, caractérisé par le dérivé de Doebner fondant à 198°,5.

Les fractions à point d'ébullition élevé paraissent contenir une notable proportion de sesquiterpènes que le manque de matière n'a pas permis d'isoler et d'étudier.

Essence de fleurs de Limettier. — Parry (3) a examiné l'essence des fleurs du limettier (citrus limetta) sur laquelle on possédait quelques anciennes données de Watts (4). Densité 0,870 ; pouvoir rotatoire + 21°,31′. L'acide chlorhydrique extrait une faible quantité d'une substance dont les solutions présentent une belle fluorescence violacée. Par saponification cette substance a donné un acide fusible à 138° que l'auteur pense être l'acide anthranilique (p. f. 145°). L'essence de fleurs de limettier contient donc une petite proportion d'anthranilate de méthyle. L'auteur a de plus caractérisé le linalol dans les fractions bouillant vers 195-200° C.

Essence de petits grains. — Cette essence est préparée surtout au Paraguay où l'on rencontre dans la brousse et dans le sous-bois d'essences variées des peuplements naturels d'orangers, en particulier de bigarradiers assez denses. Les indications sur ses constituants étaient jusqu'ici fort incomplètes : Une récente publication de la maison Schimmel et Cie (5) apporte à cette étude une contribution précieuse.

(1) *Pharm. journ.*, 69 (1902) 146. — (2) *Bull. Soc. chim.*, 27 (1902) 278.
(3) *Chem. and Drugg*, 56, p. 993. — (4) *Journ. chem. Soc.*, 49 (1886), p. 316.
(5) *Ber. der deutsch. Chem. Ges.*, octobre 1902, p. 65.

L'essence examinée, provenant du Paraguay, possédait les caractères suivants :

Poids spécifique	0,8912
Pouvoir rotatoire	— 0°,36'
Coefficient de saponification	135

Elle commence à bouillir, sous la pression ordinaire à 157°C., sous 20 millimètres de pression à 65°. Les vapeurs des premières portions distillées coloraient en rouge cerise intense un copeau de bois de pin humecté d'acide chlorhydrique (réaction du pyrrol). Dans les produits de tête on a reconnu aussi le furfurol.

La présence du pinène et du camphène est très probable ; mais elle n'a pu être établie avec toute certitude. Par contre on a pu caractériser le dipentène, un alcool $C^{10}H^{18}O$, sans doute le linalol gauche, le terpinéol *d*, fondant à 35°, le géraniol et son acétate ainsi qu'une trace d'un composé basique, peut-être l'anthranilate de méthyle.

On connaît donc, actuellement, dans l'essence de petits grains :

Hydrocarbures.	Limonène Dipentène Pinène et camphène ?
Alcools	Linalol *g* Géraniol Terpinéol *d*.
Ethers.	Acétate de linalyle (constituant principal) Acétate de géranyle
Autres constituants	Furfurol Pyrrol Ether méthylanthranilique (probable)

A cette liste déjà longue, v. Soden et Zeitschel (1) viennent d'ajouter encore le nérol ; cet alcool, voisin du géraniol, que Hesse et Zeitschel ont isolé de l'essence de néroli (2), se rencontrerait, à raison d'environ 2 % dans l'essence de petits grains ; les auteurs l'admettent comme un satellite probable, accompagnant le géraniol, dans toutes les essences.

L'individualité de ce *nérol* n'est pas encore complètement établie d'après les chimistes de Schimmel et Cie qui font remarquer que les caractères analytiques attribuées à ce nouvel alcool ne suffisent pas à le distinguer nettement du géraniol. De nouvelles études sont nécessaires pour élucider ce point.

Essence de feuilles de mandarinier. — La présence de méthylanthranilate de méthyle a été signalée par Walbaum dans l'essence de zestes de mandarine. Charabot (Bulletin Roure, Bertrand et fils) a reconnu que cet éther forme environ la moitié de l'essence obtenue par distillation des feuilles de mandarinier (*citrus madurensis*). Cette essence de petits grains mandarinier se présente sous la forme d'un liquide fluorescent, doué d'une odeur forte, pouvoir rotatoire 6°,40' pour le tube de 100 millimètres. Indice de saponification 160.

Le méthylanthranilate de méthyle

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO^2.\ CH^3\\ AzH(CH^3)\end{matrix}\right.$$

isolé par un battage à l'acide sulfurique étendu, déplacé par de la soude et repris par l'éther se présente, après évaporation du solvant, en masse cristalline nacrée, fusible à + 19°. Les solutions, même extrêmement diluées, possèdent une superbe fluorescence violette. Il a été identifié par l'analyse et par les caractères de l'acide méthylanthranilique obtenu par saponification et de son dérivé acétylé fondant à 186°.

Dosage de l'éther méthylanthranilique dans les essences.

Procédé de A. Hesse et O. Zeitschel (3). — L'essence à examiner est dissoute dans 2 à 3 parties d'éther anhydre. On refroidit au moins à 0° et verse dans la liqueur, en remuant continuellement, un mélange également bien refroidi de 1 volume d'acide sulfurique concentré avec 5 volumes d'éther jusqu'à ce qu'il cesse de se former un précipité. Celui-ci est recueilli sur filtre et lavé à l'éther sec jusqu'à ce qu'il soit tout à fait inodore. Il contient à l'état de sulfate, la totalité de l'anthranilate de méthyle de l'essence. On le dissout dans l'eau, filtre la liqueur et titre à l'alcali demi-normal avec la phénolphtaléine comme indicateur. On connaît ainsi la proportion d'acide sulfurique combiné à la base organique. On ajoute maintenant un excès de potasse alcoolique

(1) *Ber. der deutsch. Chem. Ges.*, XXXVI (1903), p. 265.
(2) Voir plus haut.
(3) *Ber. der deutsch. Chem. Ges.*, XXXIV (1891) p. 296.

titrée, chauffe pendant 1/2 heure à l'ébullition, au bain-marie et finalement titre à l'acide dérivé normal l'excès de potasse.

Soient a le nombre de centimètres cubes de potasse demi-normale employée à la saponification, S le poids de l'essence mise en œuvre, le °/₀ de l'essence en acide méthylanthranilique, x, se calcule d'après la formule :

$$x = \frac{100 \times a \times 0,0755}{S}.$$

Si le sulfate précipité était surtout formé de sulfate d'anthranilate de méthyle ou du sulfate d'une base analogue comme le méthylanthranilate de méthyle, on constate que les volumes d'alcali titré employés pour la neutralisation du sulfate d'une part, pour la saponification d'autre part, sont entre eux comme 2 : 1 le sulfate précipité étant de la forme :

$$C^6H^4 \begin{cases} CO^2.\ CH^3 \\ AzH^2 \end{cases} .\ H^2SO^4$$

Si l'on trouve, dans le second titrage, une proportion d'alcali correspondant à moins de la moitié du premier titrage, on peut conclure à la présence d'une base non saponifiable, pyridine, par exemple, que l'on isolera par extraction à l'éther du produit alcalin de la saponification.

Procédé de E. Erdmann (1). — Comme l'éther anthranilméthylique est la seule base primaire dont la présence ait été signalée dans les huiles essentielles, on peut le titrer, suivant les procédés employés dans l'industrie des colorants, en passant par son diazodérivé.

L'essence est agitée avec de l'acide sulfurique ou chlorhydrique dilué ; la liqueur acide additionnée de nitrite titré jusqu'à réaction nette d'acide nitreux, vérifiée au papier à l'amidon ioduré, est titrée au moyen d'une solution alcaline de β-naphtol.

Hesse et Zeitschel (2) ont contrôlé le procédé d'Erdmann. Ils concluent de leur nouvelle étude que :

1° Le dosage de l'éther anthranilméthylique d'après le procédé d'Erdmann donne de bons résultats lorsqu'on opère sur cet éther en substance ou en dissolution acide ; mais pour la recherche de ce composé dans les essences, si le procédé est excellent au point de vue qualitatif, il est insuffisant au point de vue quantitatif.

2° Combiné avec le procédé de Hesse et Zeitschel pour isoler l'éther de l'essence, le procédé d'Erdmann donne des résultats exacts.

3° La méthode d'Erdmann a l'avantage de ne pas doser en même temps l'éther méthylanthranilique-méthylique, qui ne fournit pas de diazodérivé mais un nitroso qui ne se combine pas au β-naphtol.

En résumé, les auteurs préconisent dans un certain nombre de cas la combinaison de deux procédés.

Dosage du citral.

Aux nombreuses méthodes de dosage de cet aldéhyde déjà publiées, J. Walther (3) en ajoute une nouvelle, basée sur la formation de la citraloxime.

Un volume connu de solution titrée de chlorhydrate d'hydroxylamine est chauffé au bain-marie, dans un ballon à col allongé, relié à un reflux, avec 10 grammes environ d'essence de citron et une petite quantité de bicarbonate de sodium.

Après refroidissement, on détermine la proportion d'hydroxylamine combinée à l'aldéhyde par titrage de l'acide chlorhydrique libéré au moyen de soude 0/10 normale.

De son côté Parry (4) propose de doser le citral au moyen de l'acide citralidène cyanacétique de Tiemann.

Il distille, sous une pression réduite, vers 15 millimètres, environ 200 centimètres cubes d'essence de citron. Les 175 centimètres cubes passés en premier lieu ne contiendraient que des traces négligeables de citral. On pèse le résidu, en prélève environ 10 centimètres cubes et dans un flacon à col étroit, gradué, le traite par 5 grammes d'acide cyanacétique et 5 grammes d'hydrate de sodium dissous dans 30 centimètres cubes d'eau. On agite pendant quelques moments puis laisse l'huile se rassembler dans le col gradué. La différence de poids spécifique entre le citral et l'essence de citron totale est négligeable pour le calcul du résultat.

Dans un mémoire très étendu (5), Soldaini et Berté passent en revue les méthodes proposées pour le dosage des constituants des essences d'hespéridées. Ils emploient, pour le dosage du citral, le procédé au bisulfite, tel que l'ont institué les chimistes de Schimmel et Cie pour le dosage de l'aldéhyde cinnamique dans les essences de cannelle ou de girofle.

---

(1) *Ber. der deutsch. Ges.*, XXXV (1902), p. 24. — (2) *Ibid.*, XXXV (1902), p. 2355.
(3) *Pharm. Centralhalle*, XL, p. 621. — (4) *Chemist and Druggist*, LVI (1900), 376.
(5) *Metodi generali per l'analisi delle essenze ed in particolare per le essenze esperidee.* Palermo, 1899.

Effets physiologiques de l'acide anthranilique du méthylanthranilate de méthy'e et de quelques-uns de leurs dérivés.

Cette étude a été poursuivie à l'institut de pharmacologie et de chimie physiologique de Rostock-s/M. par le Dr H. Kleist [1]. L'acide anthranilique :

$$C^6H^4\begin{cases} AzH^2 & (1) \\ CO^2H & (2) \end{cases}$$

se décompose à la distillation vive en aniline et gaz carbonique. Il était intéressant, en raison de la présence de ses dérivés éthérés dans quelques huiles essentielles, en particulier dans l'eau de fleurs d'oranger, de vérifier comment il se comporte dans l'organisme.

Chez les grenouilles, cet acide employé à l'état de sel sodique déprime le système nerveux central après une excitation légère des nerfs périphériques. La dose mortelle est d'environ 3 grammes par kilogramme. Les animaux à sang chaud supportent des injections de doses assez notables sans dommages permanents. On observe, chez les chiens, une diarrhée légère avec salivation. La substance se retrouve inaltérée dans les urines auxquelles elle communique sa fluorescence si accentuée. Chez le chien et chez l'homme, non chez le lapin, on trouve de plus du sucre, mais cette glycosurie passagère cesse avec les injections de méthylanthranilate de sodium.

Le dérivé acétylé de l'anthranilate de méthyle :

$$C^6H^4\begin{cases} AzH.\ CO.\ CH^3 & (1) \\ CO^2.\ CH^3 & (2) \end{cases}$$

est également peu actif sur l'organisme animal. Son action est analogue à celle de l'acide anthranilique ; le dérivé acétylé se saponifie dans l'organisme et le corps des grenouilles, l'urine des animaux supérieurs prend une odeur intense de fleur d'oranger due à l'éther méthylanthranilique, qu'il est facile d'ailleurs de caractériser par sa réaction diazoïque.

Le méthylanthranilate de méthyle [2] :

$$C^6H^4\begin{cases} AzH.\ CH^3 & (1) \\ CO^2CH^3 & (2) \end{cases}$$

est sans action, même à haute dose, sur les animaux à sang chaud ; il n'est pas éliminé par les urines, mais bien par les voies respiratoires.

Essence de Bystropogon origanifolius, obtenue par distillation d'une labiée très répandue dans les îles Canaries. Son odeur rappelle celle de l'essence de Pouliot ; elle est de couleur jaune clair :

Poids spécifique à 15° C.	0,9248
Pouvoir rotatoire.	+ 2°,57′
Indice de saponification	11,1
Le même après acétylation	53.83
Indice de réfraction n_D	1,48229

soluble dans 2 vol. 1/2 d'alcool à 70 °/₀ et 0,7 vol. d'alcool à 80 °/₀. On a pu y caractériser la pouléone et la menthone avec une petite proportion de limonène [3].

Essence de Calamus.— Cette essence jusqu'ici peu connue a été examinée par Thoms et Beckstroem [4]. On connaissait, parmi ses constituants, un *camphre de calamus* $C^{15}H^{26}O^2$. Ce composé fondant à 167-168° n'est ni un alcool ni une cétone ; il serait plutôt un analogue du cinéol ; les auteurs le dénomment *calaméone*. Le permanganate l'oxyde, à la température ordinaire, en un acide monobasique $C^{15}H^{24}O^4 + H^2O$, qui fond avec sa molécule d'eau à 153°. Maintenu pendant quelque temps à cette température, il perd son eau d'hydratation et fond alors à 138°. La calaméone fournit les dérivés bromés :

$$C^{15}H^{21}Br \qquad C^{15}H^{20}Br^2 \qquad C^{15}H^{18}Br^4$$

Avec l'acide chlorhydrique elle donne un produit d'addition qui fond à 119° chauffée avec de l'acide à 50 °/₀ SO^4H^2, elle fournit l'hydrocarbure $C^{15}H^{22}$, le calamène ;

En dehors de la calaméone, les auteurs ont isolé de l'essence de calamus une notable proportion environ 7 1/2 °/₀ d'*asarone*, constituant que l'on ne connaissait jusqu'ici que dans les essences de Matico et d'Asaret. A la présence de ce composé est dû l'indice méthylique assez élevé de cette essence, fait déjà signalé par Benedikt et Grüssner [5].

Camphre. — Le gouvernement Japonais ayant monopolisé la fabrication du camphre dans

(1) Schimmel et Cie — *Bericht*, avril 1903.
(2) Constituant principal de l'essence de feuilles de mandarinier, trouvé aussi dans l'essence de rue.
(3) Schimmel et Cie. — *Bericht*, octobre 1902, p. 87.
(4) *Ber. der deutsch. Chem. Ges.*, XXXIV (1901), p. 1021 et XXXV (1902), pp. 3187 et 3195.
(5) *Chemiker Ztg.*, XIII (1889), 1088.

l'île de Formose, les propriétés des *huiles de camphre* ont été quelque peu modifiées par les changements introduits dans la technique de cette fabrication.

A côté de l'huile légère dont la densité est voisine de 0,900, et de l'huile lourde 0,930, la régie japonaise exporte une troisième sorte, l'huile de camphre bleue demi concrète. Ce produit a comme caractéristique $d = 0{,}95$ à $0{,}96$, dextrogyre, environ + 32° paraît formé surtout de constituants alcooliques.

Le bulletin d'octobre de la maison Schimmel et Cie publie la traduction d'une étude, présentée à la Société pharmaceutique de Tokio par le Dr Nakazo Sugiyama, sur la préparation du safrol au moyen des huiles de camphre. Nous en extrayons les indications suivantes, peu connues, sur cette industrie florissante d'extrême Orient.

Préparation de l'huile de camphre brute.

Les copeaux du bois de camphrier sont soumis à la distillation par entraînement à la vapeur d'eau. Le produit volatil condensé se concrète par le refroidissement et l'on en sépare, par expression ou essorage, le camphre. La partie liquide est une huile mobile, jaune plus ou moins foncé, quelquefois brune, à odeur pénétrante. Le poids spécifique, variable avec la provenance, l'âge des arbres, etc., est compris entre 0,95 et 0,995.

Le camphre étant le produit commercial type, les Japonais ont cherché à en extraire le plus possible des huiles brutes en les refroidissant et essorant à nouveau. C'est ainsi que vers 1876, on obtenait de ces huiles environ 6 % de camphre de seconde cristallisation, alors qu'aujourd'hui on en extrait plus de 50 %.

Huile de camphre blanche. — S'obtient par rectification de l'huile brute. C'est un liquide incolore, limpide et mobile, à odeur un peu camphrée, pénétrante de poids spécifique environ 0,87-0,91. Refroidie à 20° l'huile blanche ne donne aucune cristallisation. La majeure partie passe, à la distillation, entre 150 et 195°. Elle est surtout constituée par du pinène, du phellandrène, du cinéol et du dipentène. On l'emploie dans l'industrie aux mêmes usages que l'essence de térébenthine.

Huile de camphre rouge. — Après l'huile blanche légère, il passe à la rectification de l'huile brute des portions riches en camphre, que l'on traite pour l'extraction de ce produit, puis une huile brune, plus ou moins foncée, à poids spécifique voisin de 1,0 — 1,035, bouillant à 225-270°. Cette fraction, l'huile rouge, est riche en safrol ; elle contient quelque peu d'eugénol, du carvacrol et du camphre ; on y a caractérisé aussi la présence d'acides gras, en particulier d'acide caprylique.

Préparation du safrol. — L'huile rouge est fractionnée et les portions à poids spécifique élevé, riches en safrol, sont réunies et soumises à l'action du froid. Il se sépare de grands cristaux rhombes, transparents, que l'on recueille, fait fondre et recristalliser à nouveau jusqu'à ce que le produit ait l'aspect et la pureté voulus.

Le safrol est un liquide légèrement jaunâtre, $d = 1{,}108$ à 15°C, bouillant à 233° sous la pression ordinaire, se concrétant, au mélange réfrigérant, en une masse cristalline qui ne se liquéfie ensuite que vers 11 — 12° C.

Essence de camphorosma Monspeliaca (1). — Dans le midi de la France croît une plante, le camphorosma Monspeliaca (Chenopodiacée), parente de l'ansérine vermifuge et de l'ansérine ambroisie cultivées dans la même région. Cette plante répand une odeur rappelant le camphre. L'auteur en a extrait, par distillation à la vapeur d'eau et reprise de l'eau distillée à l'éther, une essence représentant environ 0,2 % du poids de la plante fraîche, de couleur jaune verdâtre, dont l'odeur présente plutôt quelque analogie avec celle des amandes amères.

D à 17° C.	0,970
Indice de réfraction à 15° C.	1,3724
Se concrète vers	+ 4° C.

la couleur foncée n'a pas permis la détermination du pouvoir rotatoire.

Distillée avec une lessive alcaline, la plante a fourni une base volatile identifiée par son sel chloroplatinique et par son picrate avec la propylamine (2).

Essence de cannelle de Ceylan. — Le principal constituant de cette essence, l'aldéhyde cinnamique, est isolé et caractérisé depuis près de 70 ans (3). Parmi les autres composés de l'essence on ne connaissait sûrement que l'eugénol et le phellandrène. Les chimistes de Schimmel et Cie (4) ont étudié les produits de tête 3,7 kil. provenant de la rectification de 29 kilogrammes d'essence de cannelle de Ceylan. Ils y ont trouvé :

La *méthyl-n amylcétone* : $CH^3\ CO\ CH^3\ CH^2\ CH^2\ CH^2\ CH^3$ qu'ils avaient isolée déjà des têtes de rectification de l'essence de girofles.

(1) Cassan. — *Thèse*, Montpellier, 1901.

(2) La propylamine a été signalée dans la vulvaire, *chenopodium vulvaria L.* qui lui doit l'odeur particulière de poisson pourri qu'elle exhale surtout au moment de la floraison.

(3) Dumas et Peligot.— *Ann. chim. et phys.*, LVII (1834), p. 305.— (4) *Bericht*, de Schimmel, avril 1902.

Le *furfurol* C^4H^3O CHO.
Le *pinène* $C^{10}H^{16}$, en sa modification gauche.
Le *phellandrène* $C^{10}H^{16}$.
Le *cymène* $C^{10}H^{14}$.
L'*aldéhyde benzoïque* C^6H^5 CHO.
L'*aldéhyde nonylique* $C^9H^{18}O$ caractérisée par sa transformation en acide nonylique (pélargonique).
L'*aldéhyde hydrocinnamique* C^6H^5 CH^2 CH^2 CHO.
L'*aldéhyde cuminique* $C^{10}H^{12}O$.
Du linalol $C^{10}H^{18}O$.
Et un éther de cet alcool, probablement l'*isobutyrate de linalyle* $C^{10}H^{17}$ $O.COC^3H^7$.
Dans les portions lourdes, on a reconnu de plus :
L'*eugénol* $C^{10}H^{12}O^2$.
Le *caryophyllène* $C^{15}H^{24}$.
Soit, en y comprenant le constituant caractéristique, l'*aldéhyde cinnamique*, 14 constituants, dont 7 sont des aldéhydes.

Essence de feuilles de Cannelier.— A fait l'objet d'un examen détaillé par les mêmes auteurs (1). On sait qu'elle se distingue surtout de l'essence d'écorces par sa forte teneur en eugénol (70-90 %) et sa teneur remarquablement réduite en aldéhyde cinnamique, à peine 0,1 %. L'essence étudiée avait les caractères suivants :

Poids spécifique.	1,0479
Pouvoir rotatoire	— 0°,10′
Indice de saponification.	40,2

Après avoir éliminé l'eugénol par des lavages à la soude, on a fractionné dans le vide et identifié ou reconnu les constituants suivants :

Terpènes (non déterminé).
Aldéhyde benzoïque.
Linalool.
Safrol.
Aldéhyde cinnamique (traces ou point du tout ?).

Essence de Cassie (Acacia Farnesiana).— Cette essence est formée surtout de salicylate de méthyle (2) ; elle paraît accompagnée d'alcools, linalool, géraniol, d'un aldéhyde gras, l'aldéhyde décylique, d'aldéhyde cuminique et enfin d'une cétone à odeur de violette très agréable.

Les mêmes chimistes poursuivent l'étude du produit du cassier commun (cassie romaine).

Essence de Cèdre de l'Atlas.— Fabriquée en Algérie avec le cèdre indigène et introduite dans le commerce sous le nom de *libanol Boisse*, cette essence s'obtient par distillation du bois du *cedrus atlantica* (*Manetti*), variété du cèdre du Liban. D'après E. Grimal (3), elle offre les caractères suivants :

D	0,9508
n_D à 20° C.	1,51191
α_D à 20° C.	+ 60°,32
Indice d'acidité.	1,16
Indice de saponification.	6,92
Indice de saponification du produit acétylé.	33,84

Solubilité : dans 8 1/2 parties d'alcool à 90 % et 115 parties seulement d'alcool à 70 %.

Elle doit à une cétone $C^9H^{14}O$ une odeur particulière. L'auteur en a isolé de plus du cadinène remarquable par sa rotation à droite $d\ \alpha_D$ à 20° = + 48°,7 présentant d'ailleurs toutes les propriétés chimiques du cadinène gauche, seul connu jusqu'ici.

Essence de Citronnelle. — Parry (4) a examiné un grand nombre d'essences de citronnelle et reconnu que plusieurs ne supportent pas l'épreuve de solubilité dans 10 parties d'alcool à 80° alors même qu'elles ne sont pas adultérées par du pétrole. Il propose de porter à 85° la concentration de l'alcool à employer et pense que c'est la haute teneur de certaines de ces essences en sesquiterpènes qui empêche leur solution limpide dans ce réactif.

Les chimistes de Schimmel et Cie (6) confirment la présence du citronellol, déjà signalé par Labbé (5) ; d'une essence de citronnelle, récoltée à Java, ils ont pu isoler une certaine proportion de cet alcool ne différant de celui extrait de l'essence de géranium que par son pouvoir rotatoire ; il est légèrement dextrogyre α_D = + 2°30′ environ.

La graminée, productrice de l'essence de Java « Java lemon olie », serait une variété de l'une des sortes d'Andropogon déjà connues. (*A suivre.*)

(1) *Bericht*, octobre 1902, p. 86. — (2) Le lavage préliminaire à la soude a pu entraîner, avec l'eugénol, les faibles quantités existantes de cet aldéhyde. — (3) *Bericht*, de Schimmel, avril 1903.
(4) *Comptes-rendus*, CXXV (1902), pp. 582 et 1057. — (5) *Chemist and Drugg*, LIX (1901), p. 142).
(6) *Bericht*, d'avril 1902. — (7) *Comptes rendus*, CXXVI (1898), p. 1726.

REVUE DES MATIÈRES COLORANTES NOUVELLES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Par **M. Frédéric Reverdin** (1).

Le *Violet acide 4B extra* de l'*Aktiengesellschaft für Anilin Fabrikation* est un nouveau colorant pour laine qui fournit en bain acide et à l'ébullition des nuances bien unies. Pour dissoudre on humecte le colorant avec très peu d'eau froide et on fait dissoudre la pâte ainsi formée en versant de l'eau bouillante dessus. Il faut éviter de prendre pour cette dissolution de l'eau acidulée et aussi d'ajouter directement le colorant sec au bain acide. On teint en bain additionné de sulfate de soude et d'acide sulfurique ou de bisulfate de soude ; le colorant teint aussi en bain neutre bouillant.

La même maison a complété la série de ses couleurs « métachrome », par l'introduction de trois nouvelles marques de jaune en poudre, sous les dénominations de *Jaune métachrome D, RD* et *2RD*. Ces nouvelles marques égalisent mieux que les anciennes et sont aussi plus solides au foulon, à la lumière, etc. Pour la teinture de la laine en bourre, on recommande d'introduire, en premier lieu, dans le bain, le mordant métachrome, puis la quantité voulue de colorant dissous dans de l'eau de condensation bouillante. Jusqu'à la proportion de 1 1/2 % de colorant, on emploiera 3 % de mordant ; au-dessus de 1 1/2 %, il faut toujours une quantité de mordant double de celle du colorant. L'addition au bain de teinture d'une petite quantité de sulfate de soude facilitera l'unisson. On entre la laine dans le bain déjà chaud et on teint au bouillon jusqu'à ce que le bain n'ait plus qu'une légère teinte jaune, on laisse bouillir encore 1 heure. Dans la teinture des filés et des étoffes, il est bon, pour obtenir des nuances bien unies, de faire d'abord bouillir la marchandise pendant 1/2 heure à 1 heure dans le bain contenant les 2/3 de la quantité de mordant à employer ; si le bain présente une réaction acide, on le neutralise avec un peu d'ammoniaque avant d'y ajouter le reste du mordant.

Il faut autant que possible monter les bains avec de l'eau douce ; l'eau calcaire doit être corrigée par addition d'oxalate de soude.

On obtient les nuances les plus solides et les plus foncées, en teignant sur bain neutre avec mordançage préalable ; le mordant est composé de

	1 1/2 % de bichromate de potasse	ou	3 % de bichromate de potasse
1 % d'acide sulfurique	1 1/2 » d'acide lactique à 50 %	ou	2 1/2 » de bisulfate de soude

Les Jaunes métachromes teints en présence de 5 % de sulfate d'ammoniaque et fixés au bichromate de potasse et à l'acide acétique ou au fluorure de chrome, donnent des nuances très solides.

Le *Bleu naphtogène 4R* est un nouveau colorant substantif diazotable qui, développé au β-naphtol, donne des nuances rouge bleuâtre d'une résistance extraordinaire au lavage et à la lumière. La teinture directe qui est pratiquée en bain bouillant additionné de 20 % de sulfate de soude ou de sel marin et de 1 % de carbonate de soude, fournit des nuances rouge bleuâtre terne, d'une bonne solidité à la lumière. On peut teindre sans inconvénient dans des récipients en cuivre, mais le fer a une certaine influence.

L'*Aktiengesellschaft für Anilin Fabrikation*, à Berlin, a en outre introduit dans le commerce, sous le nom de *Noir au soufre 4B extra*, un nouveau colorant qui fournit sur le coton et les fibres végétales, un *noir foncé* avec reflet bleu et qui résiste très bien à la lumière et aux acides.

Les *couleurs Triazols*, de la fabrique K. Oehler à Offenbach, sont des colorants directs pour coton que l'on emploie en bain additionné de 5 % de soude et 15 à 20 % de sulfate de soude ou de 20 % de sulfate de soude seulement.

Le *Rouge Triazol 10B* donne un beau Rouge Bordeaux de nuance encore plus bleuâtre que la benzopurpurine 10B ; il unit bien et tire assez bien. La solidité au lavage et à l'eau est bonne, à l'acide assez bonne, à la lumière moyenne et au soufre très bonne ; les nuances jaunissent sous l'action de la chaleur, elles ternissent et bleuissent un peu sous celle de la chaux.

Le *Rouge Triazol 6B* de nuance moins bleuâtre se rapproche beaucoup du rouge turc.

Le *Corinthe Triazol B* est à peu près de même rendement que le corinthe pour coton G, mais de nuance plus brunâtre. Il se prête très bien à la teinture ordinaire du coton et moins bien à la teinture sur appareils, parce qu'il appartient au groupe des colorants moins solubles. Sa solidité au lavage, à l'eau, à la soude et à la chaleur est bonne, à l'acide assez bonne et à la lumière très bonne.

Le *Violet Triazol R* donne un violet rougeâtre, d'une pureté de nuance qui n'a pas été atteinte jusqu'ici par aucun autre violet substantif ; sa solubilité parfaite le recommande à la

(1) Voir *Mon. Scient.*, 1903, 308.

teinture sur appareils, il unit bien et tire assez bien. Sa solidité au lavage est très bonne et les fabricants le recommandent aussi pour la teinture de la mi-soie.

La *marque B* donne un beau violet bleuâtre, mais elle ne se prête pas bien à la teinture en appareils, parce que sa solubilité n'est pas assez forte pour cet emploi. Sa valeur réelle est dans la pureté de sa nuance et dans sa bonne solidité au savon et à l'acide.

Le *Bleu Triazol Indigo* fournit une bonne nuance indigo et le *Bleu Triazol foncé B* se prête bien, grâce à sa bonne solubilité à la teinture sur appareils ; c'est un colorant qui unit et tire bien. Sa solidité au lavage et à la chaleur est bonne, elle est très bonne à la soude et à l'acide, moyenne à l'eau et assez bonne à la lumière.

Le *Diazo Bleu Marine B* est aussi un colorant direct fournissant sur coton non mordancé un Bleu Marine de nuance plus vive et plus bleuâtre que le Bleu Noir Toluylène R de la même maison. La qualité essentielle de ce colorant est l'excellente solidité à l'acide, à l'eau, au savon et au foulon des teintes diazotées et combinées avec le β-naphtol ; c'est pour cet emploi que les fabricants le recommandent spécialement.

Le *Noir Toluylène B* fournit directement, sur coton non mordancé, un beau noir bleuâtre. Il est très soluble, se prête donc bien à la teinture en appareils et tire bien. Sa solidité au lavage, à la soude, à l'eau et à la chaux est très bonne, elle est bonne au soufre et moyenne à la lumière. Les acides et la chaleur rougissent un peu les teintures. Le *Jaune direct R* est encore comme son nom l'indique, un colorant substantif ; il est bien soluble et donne sur coton un jaune tirant sur l'orangé ; pour mieux épuiser les bains, une addition de sel de Glauber jusqu'à 30 °/₀ pour les nuances foncées est recommandable. La solidité au lavage, à l'eau, à l'acide, à la chaleur et à la lumière est très bonne ; elle est moyenne à la soude qui rougit la nuance.

Les *Farbwerke Höchst* ont présenté à leur clientèle une carte d'échantillons renfermant les *teintures solides au bouillon acide et au foulon sur filé de coton* obtenues avec des couleurs qui s'approprient particulièrement bien à la production de chaînes solides au bouillon acide. Ces colorants sont plus spécialement destinés encore à la teinture de fils d'effets de coton et autres effets dans des étoffes modernes pour confection. — Une autre carte renferme des *nuances mode sur feutre de laine et de poils*, teints à l'état de bastissages. Les colorants employés pour obtenir ces nuances peuvent être groupés en deux catégories :

a) Couleurs acides (teintes directes) ;

b) Couleurs anthracènes acides (teintes chromées).

Les premières sont employées pour obtenir des nuances de solidité normale, les secondes pour obtenir des nuances pour lesquelles on a de grandes exigences sous le rapport de la solidité (grande résistance au décatissage ou au traitement alcalin, pour chapeaux « impers »).

Les *Farbwerke Höchst* ont enfin publié, l'an dernier déjà, un vade-mecum pour l'application des couleurs dérivées du goudron de houille, élégant volume de 300 pages environ, dans lequel on trouve la description du mode d'emploi et des propriétés des colorants fabriqués par cette maison, pour tous les usages. Les matières renfermées dans cet excellent traité sont classées sommairement :

1° Selon le genre des différentes industries tinctoriales (différente nature des fibres) ;

2° Par le groupement dans les subdivisions des colorants, intéressant les plus importantes industries sous deux points de vue différents : leurs modes d'emploi et leurs propriétés.

Nul doute que ce vade-mecum ne rende de grands services à la clientèle qui l'apprécie certainement.

La même maison soumet, sous la forme d'un carnet d'échantillons, les jolies nuances que l'on peut obtenir sur peigné avec le *Bleu d'alizarine* et le *Bleu chromotrope*.

Les *Farbenfabriken vormals Friedr-Bayer et C°* ont introduit récemment dans le commerce un *Violet-Benzo RL extra* qui est destiné à la teinture du coton ; on l'emploie en bain additionné de sel de Glauber et de carbonate de soude ; il égalise bien et les teintures obtenues sont solides à la lumière ainsi qu'aux alcalis, au frottement et à la transpiration. Ce colorant est recommandé pour la teinture des tissus mi-laine et mi-soie.

La même maison soumet à sa clientèle un carnet d'échantillons renfermant un très joli choix de nuances bleues et modes obtenues sur laine préparée avec les divers produits de sa fabrication.

La *Fabrique de matières colorantes anciennement J. R. Geigy* livre, depuis quelque temps, sous le nom de *Noir Eclipse H en poudre*, un colorant noir concentré, fournissant sur coton des nuances aussi solides au lavage, à la lumière et au fer chaud, que les autres marques B, B extra et N. On l'emploie sur coton en écheveaux en bain additionné de soude Solvay, de sulfure de sodium et de sel de cuisine dans les proportions suivantes :

800 à 1000	litres d'eau	
2,4 à 3	kilogrammes	de soude Solvay
5 à 6	»	de noir Eclipse H
10 à 12	»	de sulfure sodium cristallisé
32 à 40	»	de sel de cuisine
65	»	de sulfate de soude.

La dissolution se fait en versant sur le colorant et sur le sulfure de sodium une quantité d'eau bouillante de 10 à 20 fois le poids du colorant ; on ajoute cette solution au bain de teinture et on teint pendant 1 heure à une température voisine de l'ébullition, on tord, on presse et on lave.

Lorsqu'il s'agit de teindre du coton mercerisé ou du lin, on peut diminuer les proportions du colorant et du sulfure de sodium de 1/5 à 1/4.

L'*Aktiengesellschaft für Anilin Fabrikation* a introduit récemment dans le commerce trois nouveaux colorants au soufre : le *Cachou au soufre R*, le *Cachou au soufre G* et le *Corinthe au soufre B*, ce dernier étant destiné à servir principalement pour le nuançage. On peut obtenir avec ces produits toute l'échelle des nuances, depuis le brun cachou jusqu'au brun foncé. Ces colorants qu'on emploie selon la méthode ordinaire pour les couleurs au soufre teignent le coton, le lin, le jute, etc., et conviennent aussi bien à la teinture de la bourre, du fil en écheveaux ou en cops qu'à celle des étoffes. Ils sont principalement recommandés pour la teinture du coton en bourre et des articles de bonneterie.

Le fixage des teintures n'est en général pas indispensable, mais il peut se faire dans le but d'augmenter la solidité au lavage (recette I), ou la solidité au lavage et à la lumière (recette II).

Recette I. — Fixage au sulfate de zinc.

Traiter les teintures 1/2 heure environ dans un bain frais à la température ordinaire contenant :

3 à 5 °/₀ de sulfate de zinc
3 à 5 » d'acétate de soude.

Le changement que subit la nuance n'est pas appréciable. La solidité au lavage est accrue, mais les autres propriétés restent à peu près les mêmes.

Recette II. — Fixage au bichromate de potasse et sulfate de cuivre.

Traiter les teintures 1/2 heure environ dans un bain neuf bouillant, renfermant :

1 à 2 °/₀ de bichromate de potasse
1 à 2 » de sulfate de cuivre
3 » d'acide acétique à 30 °/₀.

La nuance est un peu ternie par ce traitement, mais la solidité au lavage et à la lumière est sensiblement augmentée.

Le *Noir au chrome TB* est un nouveau colorant pour laine, qui, de même que les anciennes marques 6B, 4B et T, teint en bain acide et fixé au bichromate de potasse et au sulfate de cuivre, fournit des teintures très solides à la lumière et d'une bonne résistance au foulon. Il égalise bien et pénètre parfaitement les tissus épais et serrés. On teint en bain additionné de 10 °/₀ (du poids de la laine) de sulfate de soude, 3 à 5 °/₀ d'acide acétique à 6° Bé et de la quantité voulue (4 à 6 °/₀) de colorant ; on entre vers 65 à 70°, on monte lentement en 1/2 heure à l'ébullition et on laisse bouillir 1/2 heure, puis on ajoute avec précaution 3 à 5 °/₀ de bisulfate de soude ou 1 à 2 °/₀ d'acide sulfurique en solution très diluée. Le bain s'épuise en général après une ébullition de 3/4 d'heure à 1 heure. Après teinture on passe la laine en bain renfermant :

1 1/2 à 2 °/₀ de bichromate de potasse
1 1/2 à 2 » de sulfate de cuivre
3 » d'acide acétique
ou 1/2 à 1 » d'acide sulfurique.

On entre à 70°, on porte à l'ébullition que l'on maintient environ 3/4 d'heure, puis on sort la laine et on la rince. Dans beaucoup de cas et spécialement pour la laine en bourre, on peut faire ce traitement dans le bain même de teinture. Les teintures ne sont plus tout à fait aussi solides au frottement, mais ce désavantage est compensé par la simplification de la main-d'œuvre.

Pour cela, on ramène le bain à 80° (excepté pour la laine en bourre), on n'ajoute que du sulfate de cuivre et du bichromate sans acide et on fait bouillir 3/4 d'heure.

Les teintures faites sur des cuves ou appareils en cuivre sont un peu plus rougeâtres que celles faites sur cuves en bois. Les récipients en fer ou en fer galvanisé ne peuvent pas être employés pour cette teinture.

Sous le nom de *Violet-Azo pour laine 7R*, la *Manufacture Lyonnaise de matières colorantes* livre un nouveau colorant pour laine qui se rattache par ses propriétés au groupe des Lanafuchsines et convient principalement pour la production de nuances violettes, prunes et bordeaux, de même que, en combinaison avec le vert cyanol ou le cyanol pour la production de nuances bleu marine, bon marché, solides à la lumière, aux alcalis et au frottement. On teint avec le Violet-Azo en bain additionné de sulfate de soude et d'acide sulfurique.

L'*Indone immédiat R conc.* est un colorant bleu qui complète la série des couleurs immédiates de la *Manufacture Lyonnaise de matières colorantes* ; il fournit une nuance vive et solide qui lui réserve un emploi important dans la teinture du coton. La solidité au lavage, aux acides et à la lumière est, d'après les fabricants, égale à celle de l'indigo et des bleus immédiats ; en traitant la teinture au bichromate de potasse et au sulfate de cuivre, on obtient des nuances

encore plus solides à la lumière et au débouillissage. L'indone R peut être employé en mélange avec le bleu immédiat direct B ; il convient très bien pour la teinture de nuances bleues solides au lavage et aux acides sur tous les genres de coton filé, particulièrement pour ceux destinés au tissage, comme aussi pour la teinture de coton en bourre et en pièces ; il peut aussi servir pour la teinture sur appareils mécaniques.

On l'emploie comme les autres colorants immédiats en bain additionné de sulfure de sodium, carbonate de soude et sel marin ; des carnets d'échantillons renfermant tous les renseignements nécessaires pour l'emploi ont été remis à la clientèle par la Manufacture Lyonnaise.

Le *Vert Cyanol solide G* est un nouveau colorant destiné à la teinture de la laine, qu'on emploie en bain additionné de sulfate de soude et d'acide sulfurique. Il fournit des nuances vives analogues à celles du Vert acide et se distingue principalement de ce produit par sa grande résistance aux alcalis, par une meilleure solidité au lavage et à la lumière ainsi que par sa solidité au soufre considérablement supérieure. Le *Vert Cyanol solide G* présente, d'après les fabricants, un grand intérêt pour la teinture en pièces et en flottes ; il est intéressant surtout pour la production de verts vifs ainsi que pour les teintes olives et il rendra de grands services, en combinaison avec le violet azo pour laine le violet acide ou le cyanol pour la production de bleu marine bon marché, solide aux alcalis, à la lumière et au frottement.

Un petit carnet d'échantillons de la *Manufacture Lyonnaise de matières colorantes* nous montre les jolies nuances rouges que l'on peut obtenir avec les divers *Rouges Diamines* de cette maison sur filé de coton, tandis que dans un autre carnet beaucoup plus considérable, sont présentées les nuances variées que produisent sur le coton mercerisé ou non les diverses couleurs diamines bien connues. Une petite brochure renfermant tous les renseignements nécessaires pour la teinture accompagne ce beau carnet.

Dans d'autres cartes d'échantillons nous trouvons les nuances *Khaki* et *Gris grand teint*, sur tissu de coton, que l'on peut obtenir avec les colorants immédiats, les *nuances sur coton, solides aux acides, pour fils d'effet* ainsi que les *nuances sur fil de laine peignée obtenues avec des colorants solides au foulon unissant facilement.*

La *Farbwerk Muhlheim vorm. A. Leonhardt und C°* a introduit dans le commerce, sous le nom de *noir Pyrol*, un colorant au soufre qu'elle livre en plusieurs qualités sous les marques B conc.; B extra conc.; RO ; BB conc.; BB extra conc. On emploie ces colorants en bain additionné de sulfure de sodium, de carbonate de soude et de sel marin. On obtient ainsi un noir très solide, bien nourri et velouté ; si l'on exige un noir plus solide encore, on traite les teintures après le simple rinçage à l'eau avec :

2 % de bichromate de potasse
4 » d'alun
et 3 » d'acide acétique.

pendant une demi-heure à 80-90°, on rince et on savonne. Ces colorants se prêtent spécialement à la teinture du coton en bourre et produisent aussi sur coton en pièce des teintes bien égales. Une petite brochure éditée par la maison ci-dessus fournit toutes les indications nécessaires pour l'emploi et les qualités du Noir Pyrol.

Le *Jaune Pyrol* est également un colorant au soufre fournissant sur coton de jolies nuances très solides au lavage.

Les *Noirs Domingue au chrome MOO* et *FF* sont des colorants au chrome destinés à la teinture de la laine sur laquelle ils donnent des nuances noires, nourries, veloutées, très solides au lavage et à la lumière. Pour teindre avec la marque MOO on entre à 30° dans un bain additionné de 10 % de sulfate de soude et 1 % d'acide acétique, on monte dans l'espace d'une heure au bouillon en ajoutant encore 1 à 2 % d'acide acétique, puis on fait bouillir pendant 15 minutes ; pour épuiser complètement le bain, on ajoute 1/2 % d'acide sulfurique à 66° Bé, puis on traite pendant une demi-heure à l'ébullition avec 2 % de bichromate de potasse.

La marque FF se teint de préférence d'après la méthode en un seul bain ; elle s'applique aussi très bien sur mordant de chrome et peut être combinée avec les alizarines et les couleurs végétales. On manœuvre à 80° avec addition de 5 % d'acide acétique à 8°Bé ; on porte ensuite la température au bouillon que l'on maintient pendant 3/4 d'heure. Pour épuiser le bain on ajoute ensuite 1/2 à 1 % d'acide sulfurique ou 2 1/2 à 5 % de bisulfate de soude.

Lorsqu'après 1/4 d'heure à 1/2 heure le bain est épuisé, on chrome dans le même bain pendant 1/2 heure à l'ébullition avec 1 1/2 à 2 % de bichromate. Le bain devient absolument limpide, ce qui prouve la pureté du colorant.

Il ne faut ajouter le bichromate que lorsque le bain est entièrement épuisé ; l'addition de sulfate de soude aide à la régularité et à la pénétration de la nuance ; un excès d'acide ou de bichromate nuit à la pureté et à la fraîcheur de la nuance.

La teinture peut se faire dans des cuves en bois ou dans des chaudières en cuivre : dans ce dernier cas on ajoute 1 % de sulfocyanure de potassium.

Parmi les autres couleurs *Domingue* de la *Farbwerk Mühlheim vorm. Leonhardt und C°*, nous

signalerons encore le *Noir Bleu Domingue 4B* qui fournit un noir assez solide au lavage, d'un beau reflet bleuâtre ; le *Noir Alizarine Domingue G* égalise bien et est très solide au lavage et à la lumière ; on l'emploie aussi en bain additionné de 10 % de sulfate de soude et de 4 % d'acide sulfurique en teignant à l'ébullition pendant une heure ; puis on traite dans le même bain avec 1/2 à 2 % de bichromate de potasse pendant une 1/2 heure. Le *Brun Domingue au chrome B*, solide à la lumière et au lavage, donne des nuances brunes et peut être combiné avec le *Jaune Domingue au chrome G* et le *Jaune au foulon*.

Le *Bleu marine au chrome* et le *Vert au chrome W* sont encore des colorants au chrome d'une bonne solidité au lavage et à la lumière. La nuance du vert au chrome W se rapproche de celle de la céruléine.

La *Farbwerk Muhlheim* fabrique sous les noms de *Jaune d'Or Acridine et Orangé Acridine* 2G des colorants basiques. Le Jaune d'or acridine, d'une bonne solidité au lavage, résiste bien à la chaleur et se prête bien à la teinture du coton et du cuir. On l'emploie sur coton mordancé au tannin et à l'émétique en bain additionné d'alun.

Les colorants ci-dessus peuvent être combinés avec toutes les couleurs basiques et servir avantageusement à nuancer les couleurs modes en remplacement de l'auramine.

La maison *Kalle et C°* a introduit, il y a quelque temps déjà, dans le commerce, une série de colorants au soufre qu'elle désigne sous le nom de *Thion*.

Le *Brun Thion G* fournit en teintures foncées des nuances remarquables par leur reflet jaunâtre d'une grande vivacité. La solidité des teintes à la lumière et au lavage répond à toutes les exigences ; il n'est nécessaire de faire subir à la teinture un traitement ultérieur que dans le cas où l'on combine avec le brun thion d'autres colorants qui exigent ce traitement. On teint, comme avec les autres couleurs au soufre, en bain additionné de sel de cuisine, carbonate de soude et sulfure de sodium. On entre dans le bain bouillant, on teint 1/4 d'heure au bouillon, on manœuvre encore 1/2 à 3/4 d'heure en laissant lentement refroidir le bain. La teinture résiste trèsbien, d'après les indications des fabricants, au lavage, à l'eau, à la lumière, à l'alcali, à l'acide, au frottement, au repassage et au soufre ; la résistance au chlore est restreinte.

Le *Brun Thion R*, de nuance plus rougeâtre, unit très bien si l'on teint au contact de l'air, ce n'est que pour des teintures très foncées avec plus de 25 % de colorant qu'il est recommandable de teindre sur la surface du bain.

Le *Brun Thion O en pâte* donne des nuances pures, brun orangé, d'une grande vivacité.

Il unit très bien et peut être teint au contact de l'air ; il ne diffère des marques précédentes que sous le rapport du traitement ultérieur au sulfate de cuivre qui produit en bain de rinçage froid des teintures brun rouge, plus ternes mais qui sont beaucoup plus solides à la lumière que les teintures directes.

Le *Vert Thion B* fournit sans traitement ultérieur des teintures de nuance vert bleuâtre de grande solidité, très solides spécialement à la lumière et au lavage. Les écheveaux de coton se teignent en lissant au-dessus du bain ; pour des nuances très foncées il est préférable de manœuvrer en dessus de la surface du bain de teinture. La bonne solubilité du Vert Thion permet son emploi sur tout appareil pour la teinture du ruban de carde, chaînes, cannettes, bobines, etc., sur coton en pièce les résultats obtenus sont également très satisfaisants.

Le *Bleu Thion B conc.* est recommandé par les fabricants pour l'obtention de bleus clairs et moyens, dans le ton de l'indigo, avec l'avantage d'obtenir des nuances beaucoup plus vives ; on peut aussi teindre en nuances foncées ; le bleu Thion unit très bien si l'on teint au contact de l'air et cela aussi bien en teintes claires qu'en teintes foncées.

La teinture directe est d'un bleu grisâtre ; traitée par l'eau oxygénée elle devient bleu-vif. La solidité à la lumière, au lavage et aux acides des nuances ainsi obtenues est excellente.

Le *Noir violet Thion A* se teint au-dessus de la surface du bain, il donne en nuances claires et foncées des teintures ternes et violacées bien unies. En traitant ultérieurement à froid avec 1 à 2 % de sulfate de zinc, le mieux dans le bain de rinçage, on obtient des nuances sensiblement plus pures. Le Noir violet Thion A teint presque aussi bien en bain froid qu'en bain chaud ; les teintures faites sur bain froid possèdent la même solidité. Les fabricants recommandent ce colorant pour la teinture du coton en bourre, en écheveau, bobines à cannettes ainsi que pour la teinture des pièces.

Les *Noirs Thion TB à TR*, deux colorants noirs de haute concentration, fournissent déjà avec 4,5 à 5 % un noir corsé ; on peut teindre avec ces marques aussi bien au-dessus qu'au-dessous de la surface du bain. Les teintures sont absolument solides au lavage sans traitement subséquent et possèdent également une très bonne solidité à la lumière et à l'acide.

Le *Noir Thion TG*, doué des mêmes propriétés que les marques précédentes s'en distingue par une nuance plus verdâtre.

La *fabrique de couleur d'aniline Kalle et C°* produit depuis quelque temps de nouveaux bruns, les *Bruns naphtamine RB, 3B, 8B et V*. Les trois premières marques sont des couleurs diazotables, la marque RB donne un brun vif de nuance rougeâtre, le brun 3B un brun moyen et le brun 8B un brun très foncé.

Traitées aux sels métalliques les nuances deviennent plus solides à la lumière, à l'eau et au lavage ; avec le sulfate de cuivre on obtient des bruns très bleuâtres, tandis que le bichromate de potasse, le fluorure de chrome et l'alun ne changent guère les nuances. Un traitement ultérieur avec 2 % de bichromate de potasse et 1 % d'acide acétique produit les teintes les plus solides au lavage.

En diazotant et développant au β-naphtol ou à la diamine, les teintures ressortent plus foncées et plus solides au lavage.

Pour la teinture directe on teint le coton pendant environ 3/4 d'heure au bouillon en bain additionné de 10 à 15 % de sulfate de soude ou de sel de cuisine, pour les nuances claires, et de 20 à 30 % pour les nuances plus foncées.

Le *Brun naphtamine V*, que l'on emploie de la même manière pour la teinture directe, n'est pas diazotable, mais il fournit des teintes plus solides par traitement ultérieur aux sels métalliques ; les bains s'épuisent très bien.

Les *Bleus brillants pour drap B, B extra et G* sont destinés spécialement à la production de nuances bleues solides sur laine, particulièrement sur laine en pièce; elles se distinguent par leur vivacité, leur reflet brillant et leur très bonne solidité à la lumière. La marque B donne un bleu marine semblable à l'indigo avec un reflet plus rougeâtre, la marque B extra est plus vive et plus verdâtre, la marque G enfin possède une nuance plus corsée avec un reflet plus verdâtre que celui de la marque B. Ces colorants sont spécialement recommandés pour la teinture de la laine en pièce, mais on obtient aussi de bons résultats sur laine filée ou en bourre. Ils tirent sur bain neutre en présence de sulfate de soude et se prêtent donc à des combinaisons avec des colorants substantifs pour la teinture de la mi-laine. Voici le mode d'emploi indiqué par les fabricants pour la teinture du drap. On prépare le bain avec le colorant nécessaire, 10 % de sulfate de soude, 3 % d'acétate d'ammoniaque à 10° Bé ; on entre à 30° environ, on chauffe en 1/2 heure à l'ébullition, on fait bouillir 1/2 heure, on ajoute 1 à 2 % d'acide acétique (suivant l'intensité de la nuance), on fait bouillir encore 1/2 heure, on ajoute 1/2 à 1 % d'acide sulfurique et on fait bouillir 1/2 heure. Avec 4 % de colorant on obtient de belles nuances très nourries. D'après les fabricants, la solidité à la lumière, au lavage, au foulon, à l'eau, à l'acide, à l'alcali et au frottement est très bonne, la solidité au soufre est médiocre et, au décatissage, bonne.

Nom du produit	Fabricant	Aspect	Solution aqueuse	Solution aqueuse additionnée d'acide chlorhydrique	Solution aqueuse additionnée de lessive de soude étendue	Solution aqueuse additionnée de solution de carbonate de soude	Acide sulfurique concentré
Violet azo pour laine 7 R	Manufacture Lyonnaise de matières colorantes	Poudre violette	Violet rouge	Pas de changement	Pas de changement	Pas de changement	Violet bleuâtre
Vert cyanol solide G	»	Verte	Vert	Jaune	Pas de changement puis bleuit	Pas de changement	Jaune brun
Jaune méta-chrome D	Aktien. Gesellschaft für Anilin Fabrikation in Berlin	Brun rouge	Insoluble	Verdit	Rougit	Pas de changement	Violet rougeâtre
RD	»	»	»	»	»	»	»
2 RD	»	Brun	»	»	»	»	Violet bleu
Cachou au soufre G	»	Brun	Brun	Précipite	Pas de changement	Pas de changement	Jaune brun
R	»	»	»	»	»	Pâlit	Brun jaune
Bleu naphtogène 4 R	»	Noir	Violet rouge	Pâlit puis se décolore et précipite	Précipite	Pas de changement puis précipite	Vert gris
Noir chromate TB	»	Brun noir	Violet bleu	Rougit	Rougit	Pas de changement	Rouge violet

Nom du produit	Fabricant	Aspect	Solution aqueuse	Solution aqueuse additionnée d'acide chlorhydrique	Solution aqueuse additionnée de lessive de soude étendue	Solution aqueuse additionnée de solution de carbonate de soude	Acide sulfurique concentré
Rouge chloramine 8 BS	Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer et C°	Rouge	Rouge	Fonce	Rouge	Rouge	Bleu
Violet benzo RL extra	»	Noir	Violet rouge	Précipite	Bleu puis précipite	Bleu puis précipite	Vert bleu
Jaune direct R	K. Oehler	Brun	Jaune trouble	S'éclaircit	Pas de changement	Pas de changement	Violet brun
Rouge Triazol 6 B	»	Brun rouge	Rouge	Brunit	Pas de changement	Pas de changement	Bleu
10 B	»	Rouge brun	Rouge jaunâtre	Violet	»	»	»
Violet Triazol R	»	Gris	Violet rouge	Bleuit	Rougit	Pas de changement	Bleu
B	»	Noir gris	» peu soluble	Pas de changement	Pas de changement	Pas de changement	»
Corinthe Triazol	»	Gris noir	Rouge brun	Rougit légèrement	Pas de changement	Pas de changement	Violet bleu
Bleu Triazol B	»	Gris bleu	Violet bleu	Rougit	Rougit légèrement	Pas de changement	Bleu
Bleu Triazol indigo	»	»	Bleu	Devient violette	Devient légèrement violette	Pas de changement	Bleu
Bleu marine diazoïque	»	Gris	Bleu	Bleu	Rougit	Bleu	»
Noir Toluylène B	»	Gris noir	Gris bleu	Pas de changement	Rougit	Pas de changement	Bleu
Jaune d'or acridine	Farbwerk Mühlheim vormals a Leonhardt und C°	Rouge brun	Jaune	Pas de changement	Pâlit légèrement	Pâlit légèrement	Jaune
Brun Domingue B au chrôme	»	Brun noir	Brun rougeâtre	Pâlit	Fonce et devient légèrement violet	Pas de changement	Bleu vert
Vert Domingue au chrôme W	»	Jaune vert	Brun violet	Jaune	Jaunit légèrement	Jaunit légèrement	Brun rouge
Bleu marine au chrôme	»	Noir bleu	Violet bleu	Bleuit	Bleuit	Pas de changement	Brun jaune
Noir Domingue au chrôme MO	»	Noir brun	Violet brun	Pas de changement	Bleuit	Pas de changement	Vert
FF	»	Noir	Violet rouge	Rougit	Bleuit	Pas de changement	Bleu vert
Noir bleu Domingue 4B	»	Noir brun	Violet brun	Bleuit légèrement	Bleuit	»	Violet bleu
Noir Alizarine Domingue G	»	Noir brun	Rouge	Jaune	Pâlit légèrement	Pâlit légèrement	Rouge brun

ÉTUDES SUR LES QUALITÉS ET LES PRÉPARATIONS DES DIVERS MORDANTS MÉTALLIQUES, POUR L'OBTENTION DE NUANCES SOLIDES A L'ALIZARINE ARTIFICIELLE

Par **M. Francis J.-G. Beltzer**

(*Suite et fin*) (1)

II

MORDANTS POUR GRENATS ET BLEUS D'ALIZARINE

Nous avons vu précédemment que l'alizarine pure (dioxyanthraquinone 1,2) formait, avec les oxydes de chrome, des combinaisons ou laques colorées de nuance grenat.

Dans la préparation des mordants de chrome employés dans la teinture, et qui doivent déposer sur les fibres, les oxydes nécessaires à la formation des laques, il y a lieu de distinguer deux cas :

1° Ceux qui laissent déposer les hydrates de chrome de modification violette :

Ce sont les aluns de chrome, les sulfates, etc., et tous les sels de cette modification violette ou mordants préparés avec eux.

2° Ceux qui laissent déposer les hydrates de modification verte.

Ce sont les sels de chrome de cette modification ou mordants préparés avec ces sels.

On sait que la transformation des hydrades d'oxydes ou sels de modifications violettes en modifications vertes est très rapide sous l'influence de la chaleur.

D'après M. Krüger, les dissolutions ainsi modifiées sont un mélange de sel basique soluble et d'acide. En général, une dissolution violette devient verte, par addition d'un oxyde basique, et une dissolution verte devient violette quand on l'acidifie.

Ceci posé : dans la préparation des mordants, nous cherchons à obtenir des composés abandonnant facilement leurs hydrates aux fibres qui en sont imprégnées. Ces composés doivent donc être recherchés pour cette cause parmi les sels instables ; il faut, pour cette raison, obtenir des mordants basiques, en profitant de l'instabilité propre des modifications d'hydrates de chrome violettes et vertes.

Comme pour les mordants d'alumine, les mêmes remarques se répètent encore ici. Pour obtenir des laques d'alizarine solides et bien adhérentes aux fibres, il faut que l'application du mordant de chrome soit parfaite et que l'oxyde ou l'hydrate d'oxyde déposé adhère par conséquent d'une façon intense.

Les hydrates violets donnent en général de belles nuances vives, mais les laques qu'elles forment sont beaucoup moins solides aux lessivages, savonnages, etc., que les laques obtenues avec les hydrates verts déposés. Ces derniers peuvent d'ailleurs être séchés à plus haute température, et par cela même adhérer plus fortement aux fibres.

On constate facilement cette observation dans la teinture en bleu d'alizarine (dioxyanthraquinonequinoléine) sur mordant de chrome violet ou mordant de chrome vert.

Le bleu obtenu sur mordant violet est très pur, d'une limpidité absolue comparativement à celui obtenu sur mordant vert, mais ce dernier, en revanche, est plus solide.

On peut encore obtenir des grenats, paliacats et mordorés d'alizarine, d'autre façon différente, ou plutôt à l'aide des deux mordants principaux de fer et d'alumine.

Avec un mélange convenable de mordant d'alumine et mordant de fer, on obtient des nuances variant proportionnellement du rouge au violet, suivant les quantités de chacun des mordants employés.

Mais la méthode avec mordant de chrome, comme nous l'avons vu plus haut, est préférable ; car elle donne des nuances beaucoup plus solides aux agents de décoloration.

La difficulté d'application des mordants de chrome était jusqu'à présent un obstacle à leur emploi. Ils ne se décomposent pas, en effet, aussi facilement que les mordants d'alumine, pour abandonner aux fibres leurs oxydes hydratés. De plus, comme variétés de mordants, le choix en est plus restreint ; nous décrivons ci-dessous les principaux sels employés à leur préparation :

Les aluns de chrome,
Les sulfates de chrome,
Les chlorures de chrome, les fluorures de chrome,
Les acétates de chrome,
Les mordants de chrome divers, décomposables.

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, juillet 1903, p. 461.

Aluns de chrome. — Les aluns de chrome, comme la plupart des sels de chrome, existent sous deux modifications différentes : les aluns violets cristallisables et les aluns verts incristallisables.

Les premiers précipités par l'ammoniaque donnent un oxyde hydraté bleu violacé, se dissolvant facilement dans l'acide acétique et dans un excès d'ammoniaque en donnant une coloration rouge grenat.

Il se dissout également dans les alcalis caustiques pour donner des chromites alcalins, mais plusieurs influences diverses, bien faibles en apparence, modifient cet hydrate en lui faisant perdre sa solubilité dans ces divers réactifs ; il se transforme alors en oxyde vert insoluble.

Par la chaleur à 100° par exemple, des aluns de chrome violets passent à la modification verte incristallisable.

Comme pour les aluns d'alumine, il existe trois aluns de chrome : ceux de soude, de potasse et d'ammoniaque.

$Cr^2(SO^4)^3 + SO^4Na^2 + 24H^2O$ alun de chrome et soude,
$Cr^2(SO^4)^3 + SO^4K^2 + 24H^2O$ alun de chrome et potasse,
$Cr^2(SO^4)^3 + SO^4(AzH^4)^2 + 24H^2O$ alun de chrome ammoniacal.

Industriellement, ils sont obtenus dans l'opération de l'oxydation de l'anthracène pour la fabrication de l'alizarine artificielle.

Les liqueurs provenant de la réduction des bichromates alcalins par l'anthracène peuvent servir à leur fabrication.

On peut l'obtenir également par la réduction d'une solution acide de bichromate de potasse à l'aide de l'alcool méthylique. Lorsqu'on a soin d'éviter l'échauffement pendant la réaction de l'alcool, on obtient l'alun violet cristallisable en beaux octaèdres rouge rubis ; si, au contraire, il s'est produit un échauffement trop considérable, la cristallisation n'a plus lieu.

Sulfates de chrome. — Les deux modifications violette et verte de ces sulfates peuvent servir également comme mordants. On les prépare en partant des chromates et bichromates alcalins et soumettant ces sels à l'action d'agents réducteurs, en présence d'acide sulfurique.

M. Baubigny réduit une solution de bichromate de sodium par un courant d'hydrogène sulfuré ; il obtient ainsi du sulfate, de l'hyposulfite et un polysulfure de sodium, qui restent en solution, et de l'hydrate chromique qui se dépose avec une certaine quantité de soufre. On redissout cet hydrate dans l'acide sulfurique pour obtenir le sulfate de chrome.

Chlorures de chrome. — On peut les obtenir sous les deux modifications.

Le chlorure violet peut s'obtenir par double décomposition entre le sulfate de chrome bleu et le chlorure de baryum. Par l'ébullition, il se transforme facilement en chlorure vert.

Fluorures de chrome. — On les obtient en traitant les hydrates de chrome par l'acide fluorhydrique ; ils sont employés depuis quelque temps pour traiter les nuances substantives et leur donner de la solidité.

Acétates de chrome. — On les obtient en dissolvant l'hydrate chromique dans l'acide acétique : on obtient une solution verte qui renferme l'acétate neutre $(C^2H^3O^2)^6Cr^2 + 2H^2O$.

On peut obtenir également les acétates basiques en chauffant, pendant quelque temps, l'hydrate de chrome avec la solution de l'acétate neutre.

Pour préparer l'acétate de chrome, on peut se servir de la réaction déjà indiquée pour la préparation des acétates d'alumine ; en opérant la double décomposition entre le sulfate de chrome et l'acétate de plomb. On obtient alors une solution d'acétate de chrome et un précipité de sulfate de plomb.

On dissout 100 kilogrammes d'alun de chrome dans 100 litres d'eau bouillante ; puis 120 kilogrammes d'acétate de plomb dans 100 litres également. On mélange les deux solutions et on obtient un mordant marquant 18° Bé.

L'emploi de tous ces sels de chrome comme mordants est très restreint, car ils ne se décomposent pas sur les fibres à la façon des sels d'alumine et aussi simplement que ces derniers. Il faut, en outre, des solutions très concentrées pour obtenir des nuances d'alizarine bien pleines et bien fournies. En général, quand on emploie ces sels comme mordants, il faut auparavant préparer les fibres de coton avec des solutions tanniques concentrées ; puis imprégner ensuite en sels chromiques.

De cette façon, il se forme une combinaison tannin-chrome très propice à la formation des laques.

Mordants de chrome divers et décomposables

Parmi ces mordants, quelques-uns n'abandonnent que peu d'hydrate d'oxyde de chrome aux fibres qui en sont imprégnées ; d'autres abandonnent au contraire la totalité.

Nous citerons, parmi les premiers, les acétonitrates de chrome et les divers sels chromiques basiques ;

Dans les seconds, nous citerons les chromites alcalins et les mordants composés à l'hyposulfite et aux divers sels métalliques.

Acétonitrate de chrome. — *Préparation.* — On dissout 10 kilogrammes de bichromate de soude dans

15 litres d'eau bouillante
et 7,500 litres d'acide nitrique à 36° Bé,

puis, quand la solution est faite et encore chaude, on ajoute doucement un mélange de

1,500 litres de glycérine à 28° Bé
et 13 litres d'acide acétique à 40 °/₀ $C^2H^4O^2$.

L'effervescence a lieu à chaque addition de ce mélange ; lorsque le tout est employé, on porte le liquide à l'ébullition, et on obtient une solution vert foncé d'acétonitrate de chrome.

On laisse refroidir, il se dépose des cristaux de nitrate de potasse que l'on sépare et laisse égoutter, puis la solution est étendue d'eau de façon à faire 30 litres de liqueur à 30° Bé environ.

Sels basiques de chrome. — On peut obtenir des mordants basiques de chrome avec les aluns, les sulfates, les chlorures, les acétates ou les autres sels décrits plus haut.

On peut employer aussi bien les sels de modifications violettes que les sels de modifications vertes.

Il suffit d'ajouter aux solutions de concentration convenable et froides, des solutions glacées de sel Solvay jusqu'à obtenir un léger commencement de précipitation d'hydrate de chrome ne se redissolvant pas dans la liqueur. On laisse déposer et décante la solution claire.

Le mordant obtenu doit être employé de suite pour éviter qu'il ne se décompose par le temps avec précipitation d'hydrate.

Avec l'acétate de chrome ou l'alun violet, on peut obtenir un acétate ou un sulfacétate basique analogue au sulfacétate d'alumine déjà décrit; il suffit de pousser l'addition du sel Solvay à froid jusqu'à obtenir un précipité léger d'hydrate que l'on redissout, toujours à froid, dans la plus petite quantité d'acide acétique possible.

Voici ci-dessous un exemple de sel mordant basique obtenu avec le chlorure de chrome vert du commerce marquant 38° Bé.

Pour préparer 1 000 litres de mordant de chrome basique, on mélange 250 litres de chlorure à 38° B avec 250 litres d'eau froide ; puis, peu à peu et en agitant fortement, on ajoute une solution froide de 11 kilogrammes de sel Solvay dans 250 litres d'eau ; il ne doit pas se produire de précipité ; on étend la solution avec 250 litres d'eau, et on obtient un mordant que l'on peut employer tel quel pour imprégner les cotons préparés en huile.

Une partie d'hydrate se dépose à une douce chaleur, ou par exposition à l'air. Avant la teinture, on lave les fibres à grande eau pour enlever l'excès de mordant non décomposé. Pour obtenir des nuances bien unies et solides, il est nécessaire de répéter les opérations du mordançage deux ou trois fois de suite, suivies chaque fois d'exposition à l'air et de lavages.

Les cotons imprégnés en tannin avant mordançage donnent des nuances plus foncées et plus nourries que ceux mordancés directement sur huile.

Si on passe les cotons préalablement en tannin et émétique avant mordançage au chrome les nuances obtenues sont alors de toute solidité aux agents de décoloration.

Mordants bimétalliques. — Les mordants de chrome fixés sur fibre ont une teinte vert grisâtre ou bleu pâle terne. On peut facilement rehausser la teinte par addition au mordant d'acides arsénieux ou arsénique qui interviennent favorablement pour l'obtention de laques plus vives et plus pures. Ainsi, dans la teinture en bleu d'alizarine sur mordant de chrome, on emploiera avec succès un mordant basique, composé de sulfate de chrome et d'un arsénite alcalin.

On peut préparer aussi un autre mordant arséniate de chrome comme il suit :

On chauffe un mélange de 10 kilogrammes de bichromate de soude, 10 kilogrammes d'acide arsénieux, 8 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° Bé et 20 litres d'eau.

On étend de façon à faire 500 litres de liqueur, et on mordance les cotons par trempes alternatives dans cet arséniosulfate et dans l'eau bouillante.

Le mordant se décompose, car avec plusieurs passages les cotons se chargent de plus en plus en mordant et on peut effectuer la teinture. Les bleus d'alizarine obtenus sur ce mordant composé chrome-arsenic, sont de toute vivacité.

Le mordant chrome-arsenic peut encore s'appliquer sur cotons engallés au préalable, ce qui augmente la solidité des laques obtenues.

Un autre mordant composé chrome et fer se prépare, d'après M. Lamy, en mélangeant des solutions de bichromate de soude et de sulfate ferreux ; il se forme du sulfate de chrome et du sulfate ferrique et il se précipite un peu d'hydrate de chrome que l'on redissout dans l'acide acétique.

Chromites alcalins. — Les hydrates d'oxydes chromiques de modifications violettes ou vertes, récemment précipités, se dissolvent facilement dans les lessives caustiques pour former des chromites alcalins analogues aux aluminates alcalins.

Les fibres mordancées dans ces solutions attirent l'oxyde dissous et le fixent de façon tenace, surtout si on sèche après mordançage. Dans ce cas et par exposition à l'air, l'alcali caustique se carbonate peu à peu et abandonne progressivement l'hydrate dissous. Par lavage avant teinture, on élimine les sels caustiques carbonatés solubles et l'hydrate de chrome reste fixé d'une façon adhérente aux fibres.

On peut préparer les mordants de la façon suivante :

On ajoute à 10 litres d'acétate de chrome à 20° Bé 20 litres de lessive caustique à 38° B, le précipité qui s'était formé au début, se redissout ; on ajoute alors 10 litres d'eau froide et le mordant est prêt à être utilisé dans cet état.

On peut également précipiter au préalable et à froid, l'hydrate d'oxyde de chrome d'une solution d'alun de chrome, par de la soude ou du carbonate de soude. La pâte d'hydrate de chrome est lavée à l'eau froide et dissoute dans la lessive caustique concentrée et froide.

Pour 35 kilogrammes de pâte d'hydrate de chrome,
on ajoute 70 litres de lessive de soude caustique à 36° Bé
et 30 litres d'eau

Le mordant est prêt à être employé. Ces solutions qui sont excellentes pour le mordançage des cotons ne sont malheureusement pas stables ; elles laissent déposer au bout de quelque temps tout leur oxyde, aussi ne faut-il préparer que la quantité justement nécessaire.

On peut obvier à cet inconvénient en ajoutant à ces mordants une certaine quantité de glycérine qui empêche la précipitation de l'hydrate de chrome, ou bien en ajoutant une certaine quantité en excès de lessive alcaline qu'on neutralise par l'acide acétique au moment de se servir du mordant.

Voici ci-dessous un mordant préparé avec addition de glycérine :

Dissoudre 15 kilogrammes d'alun de chrome dans 50 litres d'eau chaude. Laisser refroidir, puis ajouter 2 litres 1/2 de glycérine et 15 litres de lessive caustique à 36° Bé. Le précipité se redissout et le chromite de soude peut être employé tel quel pour le mordançage en chrome.

Dans quelques cas particuliers, on peut ajouter les huiles tournantes à ces mordants alcalins et ne donner qu'une seule opération de huilage-mordançage. On ajoute alors au mordant, préparé comme précédemment, une pâte grasse, huileuse, formée par

4 litres de sulforicinate d'ammoniaque,
3 » d'huile tournante
et 1 » de lessive caustique à 36° Bé.

Voici ci-dessous la composition d'un mordant chromite-oil, analogue aux mordants aluminate-oils décrits plus haut, qui donne des résultats excellents dans les huilages, mordançages des cotons pour teinture en bleu d'alizarine ou en grenat avec l'alizarine pour rouge.

Pour 100 kilogrammes de coton on emploie :

25 kilogrammes d'alun de chrome dissous dans 50 litres d'eau,
5 litres de glycérine,
25 » de lessive de soude caustique à 36° Bé,
10 » de sulforicinate d'ammoniaque,
5 » d'huile de ricin
et 2 » d'ammoniaque.

On parfait au volume de 100 litres en ajoutant de l'eau froide.

Pour le préparer, on opère de la façon suivante : On dissout les 25 kilogrammes d'alun de chrome dans 50 litres d'eau bouillante, et on ajoute les 5 litres de glycérine ; on laisse refroidir et on ajoute les 25 litres de lessive froide de soude caustique à 36° Bé ; le précipité se redissout en agitant fortement.

D'autre part, on mélange 10 litres de sulforicinate d'ammoniaque avec 5 litres d'huile de ricin, on forme ainsi une pâte homogène à laquelle on ajoute 2 litres d'ammoniaque, on obtient alors une pâte blanche huileuse que l'on délaye dans un peu d'eau chaude ; on l'ajoute alors au chromite alcalin préparé et on parfait au volume de 100 litres.

Les cotons bien débouillis et secs sont passés dans ce mordant-oil et mis en sécherie. L'hydrate de chrome se fixe sur les fibres en même temps que l'huile tournante et, après séchage et lavage, les cotons sont prêts à teindre.

Quelquefois, pour obtenir des nuances plus nourries et plus foncées, on peut après lavage sur mordant-huile et essorage, passer une seconde fois en mordant de chrome basique préparé avec

25 kilogrammes d'alun de chrome
et 5 » de sel Solvay pour 100 litres d'eau.

De cette façon, la quantité de chrome fixé sur la fibre est plus considérable et le foncé des nuances est meilleur.

La teinture sur mordant de chrome exige en effet une quantité d'hydrate beaucoup plus considérable que la teinture sur mordant d'alumine et, pour obtenir des nuances bien pleines et

bien corsées, il faut déposer une grande proportion d'oxyde de chrome comparativement à celle d'hydrate d'alumine déposée dans les teintures en rouge d'alizarine.

Plus les mordants seront concentrés, ou à défaut de concentration, plus on répétera les opérations de mordançage en chrome, plus les nuances obtenues seront pleines et solides.

Il faudra avoir soin également, dans le cas où les cotons seront séchés sur mordants, de bien les laver à l'eau et bien les abreuver avant de passer une seconde fois en mordant ou avant de teindre. Ces lavages sont difficiles à exécuter en raison de la raideur et de l'imperméabilité que présentent les fibres mordancées au chrome et séchées. Cependant, pour obtenir de bonnes teintures solides, il est préférable de sécher pour que les oxydes déposés adhèrent fortement aux fibres. L'opération des lavages après mordançage sera alors plus difficile et plus longue à exécuter.

Mordants de chrome à l'hyposulfite de soude. — On sait que les hyposulfites ajoutés aux solutions froides et neutralisées des sels d'alumine ou de chrome peuvent, par la chaleur, donner une réaction qui a pour résultat de précipiter du soufre et de l'oxyde hydraté d'alumine ou de chrome, en dégageant de l'acide sulfureux. L'équation est la suivante :

$$(SO^4)^3Cr^2 + 3\,S^2O^3Na^2 + 3\,H^2O = Cr^2O^3.3\,H^2O + 3\,SO^4Na^2 + 3\,SO^2 + 3\,S.$$

Nous avons vu plus haut la préparation des mordants de ce genre à l'alumine, voici ci-dessous comment on peut préparer un mordant de chrome analogue et décomposable par la chaleur d'une sécherie, laissant déposer la totalité de son hydrate de chrome sur les fibres mordancées, sans crainte d'altération de ces dernières.

Exemple de mordant à l'hyposulfite obtenu avec le chlorure de chrome du commerce marquant 38° Bé.

Pour obtenir 1 000 litres de mordant, on étend : 1° 250 litres de chlorure vert de chrome à 38° Bé avec 250 litres d'eau froide.

On ajoute une solution froide de 11 kilogrammes de sel Solvay dans 250 litres d'eau, en ayant soin d'agiter fortement pour que le précipité formé se redissolve à mesure. Il ne doit se produire aucun précipité final persistant, et la liqueur doit être très limpide.

Ainsi neutralisé, le chlorure de chrome est additionné d'une solution froide de 37,5 kil. d'hyposulfite de soude dans 250 litres d'eau, tout en remuant constamment. Il ne doit pas se produire de précipité et on obtient alors 1 000 litres de mordant à l'hyposulfite auquel on peut ajouter en prévision d'un précipité qui pourrait se former dans la liqueur par échauffement ultérieur, 5 litres de glycérine brune.

Les cotons huilés sont mordancés dans cette solution, essorés et séchés, on peut donner deux ou trois mordançages suivis chacun de séchages et de lavages, de façon à obtenir une imprégnation bien égale d'oxyde de chrome et par conséquent une teinture bien unie.

Les lavages après mordançages sont aussi dans ce cas très pénibles à exécuter pour avoir des cotons bien mouillés avant teinture, car l'oxyde de chrome et le soufre déposés sur les fibres rendent celles-ci très imperméables et difficiles à mouiller. On y arrive par trempes et tordages successifs dans l'eau ou dans un bain léger et froid de sulforicinate d'ammoniaque.

Autres mordants de chrome composés. — Les mordants de chrome seuls, comme les mordants d'alumine, ne donnent pas des laques aussi vives et aussi solides que lorsqu'on introduit dans cette laque un autre oxyde métallique, de préférence un protoxyde. Aussi dans les opérations des huilages et mordançages, on devra tenir compte de ce fait en introduisant à la façon des sels d'étain pour les rouges d'alizarine, des sels d'antimoine ou des sels d'arsenic. En général, les antimonites ou les arsénites peuvent être introduits dans les préparations d'huile servant à la préparation des cotons. On mordance ensuite en mordant de chrome décomposable et on obtient ainsi des sels composés favorables à la production de laques de qualités supérieures. Les arsénites de cuivre introduits dans la composition des mordants de chrome décomposables donnent des laques très vives en teinture bleu d'alizarine.

On dissout une petite quantité d'arsénite de cuivre, dans une solution alcaline d'arsénite de soude et on l'introduit en proportion faible dans le mordant chromite de soude ou le mordant chrome hyposulfite. Par séchage, le composé chrome-cuivre-arsenic se fixe sur la fibre et donne avec le bleu d'alizarine, une laque d'un bleu vif corsé, supérieur aux nuances bleues obtenues avec les mordants de chrome ordinaires et purs.

Mordants de chrome économiques. — On peut, dans les teintures en noir d'aniline, obtenir des mordants de chrome d'une façon économique, en utilisant les eaux résiduaires de la teinture du noir. Nous savons que ces eaux sont formées en général de sels chromiques, chlorures ou sulfates provenant de la réduction des bichromates alcalins par les sels d'aniline employés dans la teinture. Ces eaux sont quelquefois mélangées de matières organiques ou noires en suspension, qui n'ont aucune influence pour la préparation des mordants de chrome par cette voie.

Voici la méthode générale que l'on peut employer pour cette préparation.

On précipite l'hydrate de chrome de ces eaux résiduaires par une lessive alcaline caustique ou

carbonatée ou par de l'hydrate de chaux ou du carbonate de chaux. On filtre et on reprend l'hydrate de chrome en le dissolvant dans une lessive de soude caustique concentrée pour en former un mordant chromite alcalin. On peut aussi préparer, avec cet hydrate précipité, les sulfates ou chlorures de chrome.

Nous donnons ci-dessous quelques proportions à employer dans ce cas.

On précipite 200 litres d'eaux résiduaires contenant environ par litre 3,5 gr. de Cr^2O^3, par 1,250 kil. de sel Solvay ; on obtient un précipité d'hydrate de chrome contenant alors environ 700 grammes de Cr^2O^3 ; on lave, le précipité et on le filtre ; on le dissout dans 3 litres d'acide chlorhydrique à 20° Bé pour obtenir du chlorure de chrome ou 1,300 kil. d'acide sulfurique à 66° Bé pour obtenir du sulfate de chrome.

Pour préparer un mordant de chrome à l'hyposulfite par cette méthode, on opère comme il suit :

Précipiter 200 litres d'eaux résiduaires de teinture en noir d'aniline par 1,500 kil. de sel Solvay et porter à l'ébullition. Laisser déposer les boues d'oxyde de chrome hydraté obtenues, laver et filtrer.

Reprendre les boues filtrées par 500 grammes d'acide sulfurique à 66° Bé et chauffer ; on obtient alors 12,500 lit. de liqueur de sulfate de chrome à 10° Bé.

On neutralise l'acide libre par 200 grammes de sel Solvay à froid et, dans cette même liqueur, on ajoute toujours à froid, 1 000 grammes d'hyposulfite de soude ; le mordant est alors prêt à être employé.

On filtre une dernière fois. La liqueur ne doit plus rougir le papier de tournesol.

On peut encore employer les proportions suivantes :

Pour 200 litres d'eau résiduaire,
1200 grammes de sel Solvay (précipité d'hydrate de chrome),
400 » d'acide sulfurique à 66° Bé,

Filtrer et neutraliser avec 100 grammes de sel Solvay (la liqueur marque 10° Bé). On dissout alors à froid 200 grammes d'hyposulfite de soude.

Ce mordant se décompose complètement sur les fibres et abandonne tout son hydrate de chrome.

Remarque. — Lorsqu'on emploie ces derniers mordants de chrome pour la préparation des cotons, il faut procéder à deux ou trois passages successifs, de façon à déposer à la surface des fibres, les quantités d'hydrate de chrome nécessaires à la production d'une laque intense ; autrement le degré Bé des liqueurs serait trop faible et un seul mordançage ne donnerait que des teintures maigres et mal unies.

En outre de la production des laques d'alizarine, les mordants de chrome servent encore à la production d'autres laques. Dans la teinture : avec les colorants dérivés des quinones-oximes, tels que naphtine S ; avec les oxyquinones en général ; avec quelques phtaléines, les galléines, les céruléines ; avec les oxazines, les gallocyanines bleus, indigos et verts gallaniliques..., etc. En général, toutes ces teintures sont solides aux lessives et savonnages énergiques, et peuvent être considérées comme nuances grand teint.

A ce titre, les mordants de chrome, bien préparés, sont de précieux auxiliaires pour la production de nuances solides.

MORDANTS POUR VIOLETS ET LILAS D'ALIZARINE

Parmi les nombreux hydrates d'oxyde de fer existants, il y en a quelques-uns qui ne peuvent concourir à la formation de laques d'alizarine par voie de teinture.

Il faudra donc, dans la préparation des mordants de fer ou dans le fixage des hydrates ferriques sur les fibres, éviter autant que possible leur formation.

Ainsi, les hydrates obtenus par précipitation des sels de fer (à froid ou à l'ébullition), par des solutions d'hypochlorites ou de chromates à réactions alcalines, sont absolument inactifs en teinture.

Ils constituent la *rouille* des teinturiers, et sont en général des hydrates ferriques modifiés, de couleur rouge brique, ne donnant pas la réaction du « bleu de Prusse » lorsqu'ils sont en contact avec l'acide acétique et le ferrocyanure de potassium. Desséchés, ces hydrates sont pulvérulents ; tandis que les hydrates actifs ou hydrates ordinaires, sont en fragments durs et cassants dans les mêmes circonstances.

Les hydrates obtenus simplement par précipitation à froid d'un sel de fer par un alcali, laissant l'oxydation se produire lentement à l'air si c'est nécessaire, sur les fibres ainsi imprégnées, donnent au contraire en teinture des laques colorées, en s'unissant aux matières colorantes et se combinant d'une façon intime avec elles.

Ainsi, les cotons huilés imprégnés de solutions de sulfates, de pyrolignites ou d'acétates de fer, décomposent en partie ces solutions en s'emparant d'une certaine quantité d'hydrates qui se fixent sur les fibres et sont doués de qualités actives en teinture.

Si au lieu d'opérer le mordançage par simple imprégnation comme ci-dessus, on précipite les

solutions sur les fibres mêmes, on obtient des mélanges d'hydrates ferreux et ferriques d'abord verdâtres et passant peu à peu au jaune en s'oxydant rapidement à l'air ; ces hydrates, suivant le degré d'oxydation obtenu, sont déjà moins favorables à la formation des laques solides et corsées par teinture en alizarine ; en outre, les hydrates ainsi précipités n'adhèrent presque pas aux fibres et un simple lavage les détache presque en totalité.

Dans ces conditions, nous voyons que pour obtenir un bon mordant de fer, il faut que celui-ci puisse abandonner par séchage ou aérage simple des fibres qui en sont imprégnées, les hydrates de fer non modifiés par une oxydation trop énergique, ou autrement si la précipitation doit avoir lieu, il faut qu'elle se produise dans des conditions pas trop énergiques, de façon à éviter de provoquer des oxydations trop vives.

On emploie, si on veut réaliser en outre des nuances foncées, les procédés déjà indiqués de tannage ou engallage préalable.

Les fibres sont imprégnées d'une solution bouillante et de force déterminée de tannin, puis passées en solution de sel de fer, sulfate ferreux ou pyrolignite ; on obtient alors une combinaison tannin-fer presque noire qui sert *de pied* pour les nuances foncées.

Pour obtenir des laques de nuances vives et solides, il faut, comme nous l'avons déjà signalé, associer les mordants de fers décomposables, avec d'autres sels métalliques, obtenant ainsi des mordants composés.

L'arsenic et le cuivre associés au fer sous forme de mordant ferro-arsenico-cuivrique, donneront des laques lilas de toute beauté et très solides.

Nous décrirons succinctement les quelques sels de fer servant à préparer les mordants, puis nous étudierons les mordants décomposables :

Sulfates de fer, chlorures de fer, nitrosulfates de fer, sulfates basiques, pyrolignites de fer, acétates de fer et mordants composés.

Sulfates de fer

Sulfate ferreux. — Industriellement, on prépare le sulfate de fer (couperose verte), par l'action de l'acide sulfurique sur les rognures de fer ; on peut aussi faire agir des solutions de bisulfate de soude en place d'acide sulfurique, on obtient alors des sulfates doubles de fer et de soude. Il cristallise en prismes rhomboïdaux, obliques, verts, s'oxydant très facilement au contact de l'air, surtout lorsque le sulfate est pur. Les sulfates doubles de fer et alcalis, sont moins oxydables, mais sont moins employés comme préparation des mordants.

Sulfates ferriques. — Ils sont très nombreux et se préparent en général par l'oxydation du sulfate ferreux, ou en dissolvant les hydrates d'oxyde ferrique dans l'acide sulfurique.

Ils forment plusieurs sulfates basiques d'un emploi restreint comme mordants.

Chlorures de fer. — Les chlorures de fer (ferreux et ferriques) sont obtenus de façons analogues aux sulfates en faisant agir l'acide chlorhydrique sur les rognures de fer pour le chlorure ferreux et en oxydant ce dernier pour obtenir les chlorures ferriques ; on peut également préparer plusieurs chlorures basiques n'ayant qu'un emploi restreint comme mordants.

Nitrosulfate de fer. — Le nitrosulfate de fer est un des mordants les plus employés ; on le prépare en général par l'action de l'acide nitrique sur le sulfate ferreux ou en attaquant des rognures de fer par l'acide nitrique et ajoutant une certaine quantité de sulfate ferreux jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses. — C'est un liquide brun. — On le trouve dans le commerce à 40°Bé.

Pyrolignites de fer. — On les prépare dans les usines d'acide pyroligneux en laissant macérer, pendant un certain temps, des rognures de fer dans cet acide ou en traitant du sulfate de fer par de l'acétate de chaux. On obtient un liquide rouge brun, très foncé, qui se prend en gelée par une douce évaporation. — On les emploie surtout pour obtenir des nuances foncées presque noires. — Les mordants pèsent de 15° à 18° Bé.

Acétates de fer. — On les prépare par double décomposition entre le sulfate ferreux et l'acétate de plomb ou en dissolvant le fer dans l'acide acétique.

On dissout 160 kilogrammes de sulfate ferreux dans 100 litres d'eau bouillante d'une part ; puis 250 kilogrammes d'acétate de plomb dans 200 litres d'eau et on mélange les deux solutions. La solution obtenue s'oxyde très vite à l'air et on a finalement un mordant mélangé d'acétate ferreux et acétate ferrique.

Les cotons mordancés avec cet acétate, et séchés, fixent un acétate basique de fer avec dégagement d'acide acétique. — L'acétate basique fixé adhère aux fibres d'une façon remarquable et déjà on obtient de cette façon, par teinture, des laques très solides. On peut augmenter la quantité d'hydrate ferrique fixé, en précipitant, avec de l'eau ammoniacale, tout le mordant acétate de fer qui les imprègne et lavant ensuite avant de teindre en alizarine.

Il faut avoir soin dans la préparation du mordant à l'acétate ferreux, décrite ci-dessus, d'ajouter une petite quantité d'alcool méthylique à la solution obtenue, car l'oxydation des liqueurs à l'air est tellement vive qu'il se forme de suite à la surface du liquide, et sur les parois du vase qui les contient, une couche très adhérente d'acétate basique ferrique. L'alcool méthylique, à la

façon des matières empyreumatiques contenues dans les pyrolignites de fer, empêche l'oxydation trop prompte de l'acétate ferreux en solution, sans toutefois l'empêcher totalement lorsque ces solutions imprègnent les fibres et qu'on les sèche. On peut également préparer un mordant à l'acétate de fer de la façon suivante :

On neutralise une solution de chlorure ferrique, en ajoutant peu à peu une solution de sel Solvay, sans cependant qu'il se produise un précipité d'hydrate ferrique. Dans le liquide encore limpide, mais déjà très coloré, on ajoute une solution concentrée d'acétate de soude neutre ou plutôt très légèrement acide. On obtient alors un mordant composé à l'acétate de fer facilement décomposable par séchage sur fibres.

Le précipité qui se dépose sur celles-ci est de l'acétate basique de fer insoluble, formant avec l'alizarine de belles laques violettes très solides.

Dans la préparation des mordants de fer, il faut donc chercher, pour réaliser des laques vives et solides, à obtenir des solutions facilement décomposables à l'air ou à une chaleur douce et humide, de façon à éviter la formation d'hydrates ferriques modifiés, qui ne concourent pas à la formation des laques et sont autant de non-valeurs dans l'action du mordant.

Les préparations indiquées plus haut conviennent parfaitement ; ce sont ces dernières que nous emploierons pour la formation des mordants composés.

Mordants composés. — Les mordants composés, fer, arsenic et cuivre, sont de beaucoup les plus intéressants au point de vue de la teinture en alizarine.

On les prépare de la façon suivante :

A une solution d'acétate ferreux obtenue, comme précédemment et marquant 14° à 15° Bé, on ajoute la composition cuivre-arsenic, obtenue comme il suit :

On fait dissoudre, dans une lessive de soude caustique concentrée, de l'anhydride arsénieux jusqu'à refus.

L'opération se fait dans une bassine en cuivre chauffée à feu nu et contenant la lessive caustique à 36°Bé. Lorsque cette lessive est chaude, on introduit l'acide arsénieux par petites portions à la fois en ayant soin de bien mélanger et agiter chaque fois jusqu'à dissolution ; lorsque la lessive est saturée, on arrête l'opération et on obtient alors un arsénite de soude coloré fortement en vert à la faveur d'un peu de cuivre provenant de la bassine dans laquelle s'est effectuée l'opération. On dissout le tout dans l'eau bouillante, on laisse déposer et on décante le liquide clair d'arsénite de soude cuivreux. On neutralise légèrement par un peu d'acide acétique sans qu'il se forme de précipité, puis on mélange cette solution à l'acétate de fer et le mordant est prêt.

Pour 100 litres de pyrolignite ou d'acétate de fer à 15° Bé, il faut ajouter une dissolution de 1 kilogramme d'acide arsénieux anhydre dans 4 litres de lessive caustique, préparée dans un récipient en cuivre pour la formation de la composition cuivreuse et neutralisée par l'acide acétique. Cette quantité sert à mordancer 100 kilogrammes de coton pour violet ou lilas d'alizarine foncé.

On peut préparer également par le même procédé des mordants de fer-arsenic-nickel qui sont d'un usage excellent dans la teinture en alizarine.

Voici ci-dessous la composition d'un de ces mordants :

Acétate ou pyrolignite de fer à 15° Bé	100 litres
Acide arsénieux anhydre.	1 kilogramme
Lessive de soude caustique à 36° Bé.	4 litres
Acétate de nickel	50 grammes

On dissout l'acétate de nickel dans l'eau bouillante et on l'ajoute à l'arsénite de sodium formé comme plus haut et neutralisé à l'acide acétique.

Il ne doit pas se former de précipité ; autrement on laisse déposer et la liqueur claire est ajoutée à l'acétate de fer pour donner le mordant.

On peut encore substituer au cuivre et au nickel d'autres acétates métalliques comme ceux de cobalt, de zinc, de plomb, etc., mais ces derniers n'offrent aucun avantage sérieux sur les précédents; aussi nous n'insisterons pas sur leur préparation.

Les mordants composés comme précédemment donnent des laques très solides avec l'alizarine, mais ils peuvent encore fixer d'autres colorants de groupes différents ; c'est ainsi qu'avec ceux qui sont dérivés des quinones-oximes, avec la naphtine S, par exemple, on obtient des nuances vert foncé très résistantes aux agents de décoloration, chlore et hypochlorites et par conséquent pouvant être employées comme nuances solides au blanchiment, de même avec la chlorine (Binitroso-Résorcine). En combinaison avec le tannin, les mordants de fer sont très employés pour obtenir des nuances foncées avec les colorants du groupe tryphénylméthane et en général avec les colorants basiques.

Les colorants sulfinés donnent également en combinaison avec eux des nuances très corsées et très solides ; sous ce rapport, on se servira des mordants de fer-tannin, chaque fois que l'on voudra obtenir des nuances très foncées et cependant peu chargées en matières colorantes ; ils serviront *de pied* comme on désigne souvent cette méthode de teinture où on veut obtenir des nuances foncées de peu de vivacité et en outre d'un prix de revient très faible.

EXPLOSIFS

Contribution à l'histoire de la poudre sans fumée.

Par **M. Wilde.**

(*Verhandlungen des Vereins zur Beforderung des Gewerbfleiszes*, juin 1902.)

La préparation d'une poudre sans fumée appropriée aux armes à feu est de date récente. Néanmoins la première découverte qui conduisit ensuite à cette invention date du premier tiers du siècle précédent En 1832, Braconnot, de Nancy, montra que l'amidon et les corps analogues deviennent facilement combustibles lorsqu'ils ont été traités par l'acide azotique. Six ans plus tard, Pelouze fit de nombreuses expériences sur l'action de l'acide azotique sur le papier et d'autres composés végétaux.

Dumas, en étudiant l'action de l'acide azotique concentré sur le papier établit les principales caractéristiques de ces composés nitrés qu'il nommait « nitramides ». Mais ces découvertes n'aboutirent pas à des résultats pratiques, surtout parce qu'on méconnaissait certaines propriétés de ces corps et parce qu'on ne pouvait empêcher leur décomposition spontanée au bout de peu de temps.

Schœnbein fut le premier qui additionna l'acide azotique d'acide sulfurique concentré afin d'absorber l'eau libérée au cours de la réaction et d'obtenir une concentration plus élevée. C'est donc lui qui doit être considéré comme l'inventeur du coton-poudre ; ses études forment en effet le premier pas dans la fabrication de poudre sans fumée de grande puissance explosive.

Schœnbein gardait secrète sa découverte lorsque Böttger, de Francfort, la refit après lui. Les deux chercheurs reprirent alors en commun l'étude du nouveau corps et le recommandèrent déjà comme succédané de la poudre ordinaire.

Une année plus tard, Scherer, guidé par ces essais, eut l'idée que l'on obtiendrait des corps analogues au coton-poudre en traitant la glycérine par l'acide azotique. Les essais effectués dans le laboratoire de Pelouze confirmèrent cette hypothèse.

Il nous faut signaler aussi les études de Werner von Siemens qui, sur l'avis de Schœnbein, institua des expériences sur le coton-poudre à l Ecole royale des vétérinaires à Berlin. Ces essais furent continués plus en grand, sous la direction de Siemens, par le ministère de la guerre prussien, à la fabrique de poudre de Spandau. Les essais d'application aux armes à feu auraient donné de bons résultats, mais on ne pouvait obtenir un produit assez constant et, de plus, il se décomposait graduellement. Ces expériences demeurèrent secrètes de sorte que, pendant longtemps, c'est le professeur Otto, à Brunswick, qui passa pour l'inventeur du premier coton-poudre pratiquement utilisable.

L'influence de la concentration des acides nitrique et sulfurique, de la proportion réciproque de ces acides, de la température et de la durée de la réaction a fait l'objet de plus de 600 mémoires.

En pratique on peut distinguer cinq sortes principales de nitrocelluloses :

1° Le coton-poudre préparé avec de l'acide peu concentré, insoluble dans la nitroglycérine et soluble dans le camphre ;

2° Le coton-poudre préparé avec de l'acide très concentré et qui est soluble dans l'esprit de bois ;

3° Le collodion, insoluble dans la nitroglycérine mais soluble dans un mélange d'alcool et d'éther ;

4° La pyroxyline ou trinitro-cellulose soluble dans les alcools méthylique, amylique et éthylique et insoluble dans l'éther et la nitroglycérine ;

5° La pyroxyline qui en se dissolvant dans la nitroglycérine donne une gelée élastique.

Von Lenk poursuivit les essais de Schœnbein et surmonta une série de difficultés pratiques de préparation. Il étudia, en particulier, une méthode de purification du produit brut. A la suite de ces expériences, le gouvernement autrichien institua, en 1853, la première fabrique de coton-poudre, cette fabrique fut placée sous la direction de von Lenk.

Le produit obtenu était beaucoup trop brisant pour être employé comme poudre de guerre, cela tenait surtout à son faible poids spécifique. Après nombre de recherches, on parvint à en augmenter la densité.

Néanmoins la vitesse de combustion ne fut que peu diminuée et l'emploi du coton-poudre, au moins comme poudre à canon, donna lieu à des explosions dont on ne put déterminer les causes, de telle sorte qu'on fut bientôt forcé de l'abandonner. On sait aujourd'hui que ces accidents provenaient d'une purification incomplète. Depuis que l'anglais Abel est parvenu à découvrir un procédé absolument sûr de purification, la préparation du coton-poudre ne présente plus aucun danger.

Abel indiqua un procédé par lequel on élimine du coton toutes les matières étrangères, de façon à obtenir le coton-poudre. Il montra aussi qu'on peut chasser toute trace d'acide du produit final, la nitrocellulose.

Abel étudia aussi l'emploi des produits secondaires de la fabrication et réussit, ainsi, à réduire notablement le prix de revient du coton-poudre. Les fibres de coton sont des tubes très fins de l'intérieur desquels on ne parvenait pas, avant Abel, à extraire les dernières traces d'acide. Ce savant atteignit le but en déchiquetant les fibres, en les faisant bouillir et en les imprégnant d'une solution alcaline ; son procédé est actuellement universellement employé.

C'est aussi Abel qui le premier obtint une poudre à canon sans fumée réellement utilisable. En mélangeant des nitrocelluloses solubles et insolubles, il préparait des cylindres dont ces fibres étaient de la cellulose insoluble et qui étaient agglutinées au moyen de cellulose soluble. Mais il ne réussit néanmoins pas à obtenir une poudre qui fût susceptible d'être employée pour les armes à feu.

C'est cependant par le procédé d'Abel qu'on obtint des grains assez denses et durs pour que la poudre obtenue pût s'adapter aux armes à feu. On peut dire que c'est ce procédé qui a permis d'arriver à la poudre sans fumée et qui a créé une révolution dans les armements par l'introduction des fusils de petit calibre.

Un nouveau progrès fut effectué, en 1875, par Alfred Nobel qui, pour obtenir des poudres sans fumées fortement explosives, gélatinisa le coton poudre au moyen de nitroglycérine et montra que la quantité de dissolvant devait être proportionnelle à la solubilité de la nitrocellulose. Comme dissolvant il proposa l'acétone ; il indiquait aussi qu'on pouvait diminuer la rapidité de l'explosion au moyen de matières grasses, ce qui était nécessaire pour certains buts militaires. Il s'attribua ainsi la priorité de toute une série d'explosifs, balistite, cordite, etc., qui ne diffèrent de sa nitrogélatine que par la proportion des composants.

La même année, Daniel Spill obtint un brevet pour un explosif en forme de tubes, constitué principalement par du coton-poudre dissous puis gélatiné au moyen d'éther, d'alcool ou de nitrobenzène.

Déjà en 1860, le capitaine d'artillerie autrichien. Schulz avait préparé une poudre de chasse dégageant peu de fumée en imprégnant de nitrate de potassium ou de baryum de la cellulose traitée par l'acide nitrique. Dittmar avait suivi la même voie.

Prentice and Son, à Stowmarket, préparaient en 1866 une poudre de chasse, mélange de coton et de coton-poudre, et quelque temps après une poudre sans fumée constituée par du coton-poudre comprimé et imbibé d'une solution de caoutchouc pour le rendre indifférent aux variations atmosphériques. La fabrique Reid et Johnson, également à Stowmarket, obtenait, en 1868, une poudre de chasse sans fumée en mélangeant du coton-poudre soluble, broyé et mélangé de nitrate de baryum. C'était une poudre en grains, qui avait subi un traitement spécial pour acquérir la dureté nécessaire. C'est la poudre E. C. (Explosive Company's Powder) qui constituait un grand progrès.

Les Français ont été les premiers à préparer des poudres en mélangeant les composés picriques à de la nitrocellulose et à d'autres substances, telle est la poudre Lebel. Bien que la fabrication en ait été tenue strictement secrète, on sait que la première préparation consistait à laisser épaissir une solution de coton-poudre soluble et plus tard de trinitrocellulose, la laisser sécher en plaques et la découper en plaques ou en lamelles. La poudre ainsi préparée était excessivement dense, dure et de consistance cornée ; elle était difficilement inflammable. Elle brûlait si lentement qu'on ne pouvait atteindre la vitesse de combustion nécessaire pour les grosses pièces. Cela n'empêcha point qu'on ne donnât des renseignements exagérés sur la puissance de cet explosif.

A la même époque, la California Powder C° entreprit la fabrication d'une poudre sans fumée à base de composés picriques, poudre qui donna de très bons résultats pour les armes à feu et les canons à tir rapide de petit calibre. On la préparait à partir de nitrocellulose et de nitroglycérine additionnées de picrate d'ammonium et de charbon.

Abel et Dewar, sur la demande du gouvernement anglais, entreprirent une série considérable d'essais avec de la nitrocellulose gélatinisée et de la nitroglycérine afin d'obtenir une poudre sans fumée utilisable. Mais leurs brevets, pris à la suite de recherches très complètes, furent déchus pour collusion avec celui de Nobel (1875) sur la nitrogélatine.

C'est aussi ce qui arriva à Hudson Maxim, le frère de l'inventeur de la mitrailleuse. Son brevet américain, obtenu en 1889, fut attaqué par Nobel et déclaré nul.

Mais il résulta de ces procès que Nobel non plus ne put garder le monopole de ces produits ; ses inventions, couvertes uniquement par son brevet de 1875, étant tombées dans le domaine public.

Le grand développement qu'avait acquis, en Amérique, l'industrie du celluloïd, incita Maxim à prendre ce produit comme point de départ d'une poudre sans fumée. Mowbray, directeur chimique de la Américan Zylonite C°, avait déjà fait nombre d'essais sur l'influence des combinaisons de l'huile de castor sur le coton-poudre et reconnu que les produits obtenus se prêtaient à la préparation de poudre sans fumée.

On avait toujours cru que le coton-poudre, sous toutes ses formes, même à l'état colloïdal et dur obtenu par évaporation de ses solutions, se comburait excessivement vite et était, par conséquent, un explosif très brisant. Pour obvier à cet inconvénient on l'additionnait d'huile et d'autres composés.

Des recherches plus exactes prouvèrent le contraire. Le coton-poudre durci, surtout en gros grains, se combure trop lentement pour pouvoir être employé dans les canons.

Les études faites sur la fabrication du celluloïd eurent beaucoup d'importance pour la fabrication d'une poudre sans fumée utilisable,

Déjà vers 1860 Parker, à Burmingham, et D. Spiller avaient fait des essais pour obtenir des objets en évaporant du collodion. Maclellan et Hyatt améliorèrent cette fabrication jusqu'au moment ou Spiller observa que le camphre et la nitrocellulose soluble forment à 75°, un mélange plastique. Ce chercheur montra aussi que le camphre est un dissolvant de diverses sortes de nitrocelluloses ; il peut donc être considéré comme l'inventeur de l'industrie du celluloïd.

En 1890, l'industrie allemande du celluloïd avait pris un essor considérable. C'est alors que Nobel élabora un procédé consistant à gélatiniser un mélange à poids égaux de nitroglycérine et de nitrocellulose et à faire passer ce mélange entre les cylindres d'un laminoir chauffé. On obtient ainsi des lames d'épaisseur voulue qu'on découpe. Ses fragments obtenus constituent une excellente poudre à canon. M. Schnepphaus inventait aussi une poudre à base de coton-poudre, de nitroglycérine et de gomme

laque, il remplaça ensuite ce dernier produit par du dinitrobenzène. Cette poudre, en tablettes, était utilisable aussi pour les grosses pièces d'artillerie.

Schnepphaus découvrit ensuite que l'urée possède la propriété de rendre absolument stables les combinaisons nitrées de la cellulose. Il utilisa, entre autres, son invention à la préparation de films pour la photographie absolument transparents alors que cette qualité n'avait pas jusqu'à lui pu être obtenue, la température de fabrication provoquant un commencement de décomposition et un trouble de la masse. Par l'emploi de l'urée on put obtenir les pellicules actuelles, absolument limpides.

Toutes les préparations de Schnepphaus renfermaient de l'urée et la poudre Leonhard, préparée par un de ses assistants, constitua un réel progrès.

Pour arriver à une combustion régulière, il fallait augmenter la surface en combustion et diminuer la surface d'inflammation. On en vint donc à perforer les masses isolées de coton-poudre. Mais il s'écoula du temps avant que le procédé technique devint parfait. C'est à Hudson Maxim qu'on est surtout redevable de cette amélioration. Abel, poursuivant le but d'obtenir une combustion plus lente, augmentait la teneur en nitro-glycérine et obtenait la cordite ; les Français arrivaient au même résultat par addition de nitrate de baryum.

En 1893, Schnepphaus et Maxim unirent leurs efforts. Ils étudièrent d'abord la trinitrocellulose, mais les grains de la poudre qu'ils obtenaient étaient si cassants qu'ils se fendaient à la dessiccation et qu'on ne pouvait obtenir des grains assez gros pour les canons.

Ils arrivèrent à supprimer cet inconvénient en additionnant de gélatine-pyroxyline la trinitrocellulose et augmentant aussi la résistance mécanique par addition d'un dissolvant volatil.

Ils obtinrent aussi le même résultat en additionnant la trinitrocellulose d'environ 9 % de nitroglycérine et brevetèrent une poudre à grains perforés obtenue dans ces conditions.

La poudre Maxim-Schnepphaus est très stable, dure et donne d'excellents résultats balistiques.

Au point de vue de la combustion de la poudre et de l'explosion qui en résulte on a souvent émis des manières de voir absolument fausses. Il faut distinguer essentiellement deux sortes de combustion.

Lorsque la réaction se propage très rapidement dans tout le composé, il se produit une forte détonation, le phénomène de l'explosion. Mais si la réaction se propage lentement de l'extérieur à l'intérieur, ce n'est qu'une combustion plus ou moins accélérée. On doit donc distinguer entre explosifs explodants et comburants.

Ces derniers sont les plus appropriés aux pièces d'artillerie car ils donnent au projectile en marche le temps d'arriver à la bouche avant que leur décomposition soit complète. L'espace offert à la détente des gaz est ainsi plus considérable et il ne se produit pas des pressions dangereuses. Il en résulte, sans autre, que le cas le plus favorable est celui où la combustion est terminée à l'instant où le projectile quitte l'âme de la pièce. Toute substance explosive doit contenir en soi l'oxygène nécessaire à sa combustion, de sorte que l'oxygène de l'air n'entre pas en ligne de compte.

La poudre noire est un mélange de produits combustibles, surtout de charbon et de soufre, additionné d'un sel riche en oxygène comme le salpêtre. Il faut à peu près trois fois plus de salpêtre que des autres composants. Dans la combustion de la poudre noire, il se forme environ 56 % de résidu fixe, de sorte que 44 % passent à l'état gazeux.

En pulvérisant finement et comprimant légèrement la poudre noire, on obtient un produit à combustion rapide. En augmentant la pression de compression on diminue la rapidité de combustion. En employant du charbon de bois peu calciné et comprimant sous forte pression on obtient la poudre brune prismatique qui est très lente.

Les poudres sans fumée sont des combinaisons chimiques dans lesquelles l'oxygène comburant est lié chimiquement aux corps combustibles carbone et hydrogène, tandis que l'azote combiné n'a que peu d'affinité pour ces substances.

A l'état liquide surtout, ce genre de combinaisons est très explosible et peut, sous l'action d'un faible choc, produire une explosion.

Le coton-poudre, par contre, est constitué par des fibres tubulaires, les parois sont, il est vrai, constituées par un colloïde dur mais elles sont si minces que, par compression, il devient très explosif.

Si l'on dissout ce coton-poudre on obtient, après dessiccation, une masse moins explosive, de telle sorte qu'il faut la réduire en très menus fragments pour qu'on puisse l'utiliser comme poudre et cela facilite l'obtention de surpressions des gaz formés. En ajoutant de la nitroglycérine on augmente la combustibilité et on peut employer des grains plus gros ; la poudre sans fumée anglaise renferme, par exemple, 58 % de nitroglycérine.

On peut augmenter encore la dureté des grains si on les perfore.

Les produits de décomposition de la poudre sans fumée sont presque exclusivement gazeux, c'est la raison principale pour laquelle, bien que deux fois plus chère que la poudre noire, elle lui est préférée.

Essai de la nitrocellulose par la méthode du Dr Will.

Par **M. Robert Robertson**

[*Journal of the Society of chemical Industry*, 819 (1902)].

Les personnes qui s'intéressent aux essais des explosifs savent que les progrès réalisés par le Dr Will ont apporté une importante contribution aux moyens mis à la disposition du chimiste et du manufacturier pour se former une opinion sur la qualité d'une nitrocellulose.

Le principe de l'essai imaginé par le Dr Will ainsi que la méthode suivie sont maintenant bien connus. En voici un court exposé :

La régularité avec laquelle la nitrocellulose se décompose, à la condition expresse qu'on enlève les produits de décomposition au fur et à mesure de leur formation, est la mesure de sa stabilité.

L'agent de décomposition est une température constante (mais suffisamment haute) de 135°C.

L'explosif est maintenu dans un courant continu d'acide carbonique également chauffé à 135°. Les oxydes d'azote qui en résultent sont dirigés dans un tube en cuivre chauffé où ils se réduisent, puis finalement les vitesses de dégagement du gaz sont mesurées et comparées.

Au cours de quelques centaines d'essais au laboratoire de la manufacture Royale des poudres (Waltham Abbey), cette féconde méthode a permis de mettre en lumière beaucoup de points intéressants.

Elle a montré aussi, par la courbe de stabilité (ce que les autres méthodes n'avaient pu faire) toute l'histoire de l'explosif à ses différents états de traitement ou de purification.

Afin de pouvoir interpréter avec rigueur et précision les résultats obtenus on s'est efforcé de donner à l'ensemble de la méthode plus de régularité et de sensibilité.

L'appareil en usage est celui qui a été proposé par le Dr Will pour ce but spécial mais avec les changements suivants :

Acide carbonique. Récipients. — Bien qu'on ait objecté que l'usage de l'acide carbonique comprimé dans des cylindres était défectueux par suite de la présence de l'air en quantités variables ; on a pu se servir d'un gaz ne contenant que 2 °/0 d'air seulement.

Des dosages répétés de l'air contenu dans l'acide carbonique d'un cylindre ont montré qu'avec le produit commercial et après vidange complète, le résidu gazeux du cylindre était très peu important, et que de plus pendant le cours de la vidange du cylindre le pourcentage de l'air décroît régulièrement.

Par exemple un cylindre qui donne tout d'abord 3/100 d'air n'en donne plus que 2/100 après trois mois d'usage constant.

L'avantage qui résulte de l'emploi de l'acide carbonique industriel est notable surtout si on met en ligne de compte toutes les difficultés de préparation à l'aide des appareils Kapp ou Pinkenen d'un courant gazeux carbonique de composition constante.

Afin d'être maître de la dépense du gaz, le grand robinet de décharge est muni d'une vis micrométrique.

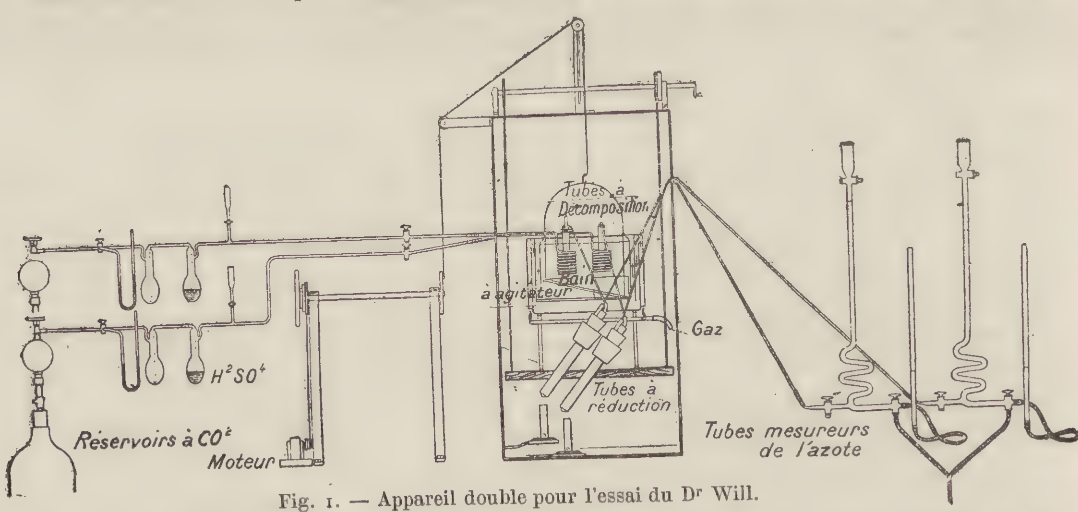


Fig. 1. — Appareil double pour l'essai du Dr Will.

Mesure de la pression et de la vitesse du gaz. — La mesure de la vitesse du courant gazeux doit être prise avec soin. A cet effet on compte à l'aide d'une montre à secondes et à arrêt le nombre de bulles de gaz passant à la minute dans un flacon laveur à acide sulfurique. Un manomètre à mercure est adjoint pour la recherche des fuites dans l'appareil.

Tube à décomposition. — La forme et les dimensions de ce tube ont été établies par le Dr Will. Le serpentin chauffeur est construit avec du tube à hydromètre à paroi aussi mince que possible.

Le tube de dégagement est assujetti par un collier à coussinets muni d'une vis de serrage.

Bain. — Afin de pouvoir procéder simultanément à deux expériences, le bain est muni de deux tubes à décomposition.

Ce bain est construit d'après les principes du bain d'air de Lothar Meyer et rempli d'hydrocarbures à point d'ébullition élevé ; sur ce récipient est disposé un couvercle perforé de deux trous circulaires destinés au passage des serpentins. Il est muni d'une double enveloppe d'amiante à l'intérieur de laquelle circulent les produits de la combustion de nombreux petits brûleurs à gaz.

L'agitateur, mis en mouvement par un moteur à eau, possède une série de lamelles courbes destinées à assurer le parfait mélange des hydrocarbures.

L'appareil étant ainsi disposé, la température est constante.

Tube réducteur. — Il est formé essentiellement de deux tubes concentriques en cuivre.

Le fond du tube intérieur (un peu plus court que le tube extérieur) plonge dans une couche d'amiante oxy-cuivrée.

A l'intérieur du plus petit tube on dispose une spirale de toile métallique en cuivre réduit et dans l'espace annulaire situé entre les deux tubes on tasse fortement une autre spirale de cuivre également réduit.

A travers le bouchon en caoutchouc passe un tube en verre qui conduit l'acide carbonique et l'azote provenant du tube réducteur.

Comme la portion du tube contenant les spirales est chauffée au rouge, chacun des deux tubes (intérieur et extérieur) est muni d'une double enveloppe où circule l'eau qui protège le bouchon en caoutchouc.

Appareil mesureur de l'azote. — Le tube mesureur est disposé en zigzag. Il a été décrit par le Dr Will dans la *Zeits. angew. Chem.*, p. 783, 1901. Il est d'un maniement pratique et use peu de potasse. On a constaté qu'il était plus commode de faire les lectures en équilibrant la colonne potassique. Le volume du gaz est ainsi lu à la pression atmosphérique.

Pour cela le robinet placé immédiatement en face du tube mesureur est fermé momentanément ; cette manœuvre ne gêne en rien l'essai en cours.

Dans chaque expérience la lecture doit subir une correction due à la présence de l'air ; le reste est porté en milligrammes d'azote en ayant soin, bien entendu, de faire les corrections ordinaires.

Fig. 2.
Tube à réduction.

L'interprétation des résultats obtenus a été souvent l'objet de discussions. Aussi a-t-on dû exécuter une série d'expériences dans le double but d'étalonner l'essai-type et de préciser les meilleures conditions d'expérimentation.

A cet effet on fit choix : 1° d'une grande variété de nitrocelluloses comme types stables et instables de coton-poudre de guerre et 2° d'un coton-poudre expérimental que nous appellerons coton-poudre Z.

L'histoire de ce dernier produit est assez remarquable. Il a été préparé spécialement en réduisant en pâte à l'aide d'une solution alcaline, le coton nitré; puis faisant bouillir cette pâte jusqu'à ce que ses propriétés satisfassent aux prescriptions gouvernementales.

Quoique l'essai d'Abel eût montré que ce coton-poudre était excellent, l'essai de Will a démontré, au contraire, qu'il était éminemment instable.

En effet ce produit mélangé avec de la nitroglycérine, suivant le procédé de la pâte à la cordite, s'est manifestement décomposé après quelque temps de chauffe. La cordite préparée avec cette matière était peu stable.

Le premier point mis en lumière par ces expériences fut la frappante uniformité de composition du coton-poudre de guerre :

1° La courbe de décomposition est presque droite ;

2° Quinze échantillons ont donné en 4 heures un dégagement d'azote compris entre 6,6 et 8,7 milligr. d'azote ; il y a presque superposition des courbes; en tous cas, elles se trouvent comprises dans un très petit espace.

En ce qui touche le coton-poudre de guerre on a constaté une légère différence dans la vitesse du dégagement de l'azote, différence obtenue en variant la vitesse de passage de l'acide carbonique de 500 centimètres cubes par heure à 2500 centimètres cubes dans le même temps.

Avec le coton-poudre Z le cas est cependant très différent. A la vitesse de 1000 centimètres cubes d'acide carbonique à l'heure, la courbe de dégagement de l'azote s'infléchit et fournit une bonne démonstration de l'instabilité de la matière ; on peut en conclure que cette instabilité est due à d'autres causes.

En opérant avec une vitesse de 1500 centimètres cubes à l'heure, comme le recommande le Dr Will, le dégagement de l'azote est figuré par une ligne plus droite que celle du coton-poudre de guerre.

On déterminera donc que la vitesse de passage de l'acide carbonique serait de 1000 centimètres cubes à l'heure, c'est-à-dire des 2/3 de la vitesse indiquée par le Dr Will.

Cette vitesse permet :

1° de montrer clairement la manière d'évoluer de l'azote dans le coton-poudre Z.

2° de mettre en lumière les relations qui peuvent exister entre les vitesses d'acide carbonique et le dégagement de l'azote, relations qui auraient échappé si le dégagement de l'azote avait été plus rapide.

Par la nature de la réaction qui se produit dans le tube à décomposition, il est évident que l'adoption d'une trop petite vitesse donnerait lieu à des irrégularités qui passeraient inaperçues.

De nombreux essais ont démontré que la vitesse à laquelle on s'est arrêté est bien au-dessus de cette limite, ainsi que l'uniformité constatée dans les exemples suivants le démontrera.

La régularité du dégagement de l'azote est frappante dans les essais faits avec deux échantillons pendant 8 heures.

Les résultats de quatre essais du même échantillon de coton-poudre de guerre ont donné de même une courbe presque droite.

Les essais ont été faits simultanément deux par deux.

Tous les quatre sont représentés en courbes par un trait plein. Il n'y a donc dans chaque double expérience aucun signe d'irrégularité.

Les doubles essais d'un coton-poudre instable fournissent des résultats très concordants.

La vitesse de 1000 centimètres cubes à l'heure a été employée dans toutes les expériences parce qu'on

a reconnu que la sensibilité de la méthode sous cette condition précise permet de distinguer les différences qui peuvent exister entre les matières soumises à l'essai.

Un autre avantage c'est que cette vitesse du gaz est facilement mesurable.

Avant de décrire quelques-uns des résultats obtenus par la méthode de Will, on rappelle ce fait : à savoir que ce nouveau mode d'essai a permis de déceler des cas non douteux d'instabilité alors qu'avec le procédé à l'iodure de potassium, cela eût été impossible.

Et d'abord en ce qui touche le coton-poudre de guerre,les courbes ont démontré l'uniformité de composition de ce produit.

La moyenne de dégagement d'azote en quatre heures est de 7,5 mgr. avec une différence d'un milligramme en plus ou en moins.

L'action de l'éther n'a pas amené d'amélioration sur la courbe de stabilité, qu'on ait opéré sur des produits stables ou non.

Au point de vue analytique, le fait que l'éther a peu ou point exercé d'influence sur la courbe de stabilité d'un coton instable est important et a donné lieu à quelques remarques intéressantes.

Par exemple, on a pris du coton poudre Z. qui remplit, comme nous l'avons dit ci-dessus, toutes les conditions prescrites par le gouvernement mais qui fournit une cordite peu stable. Ce produit a été extrait de la cordite en enlevant la nitroglycérine et la gelée minérale par l'éther dans lequel ces deux corps sont solubles.

La courbe de solubilité de ce coton-poudre est intéressante à étudier.

Pendant trois heures et demie, la marche fut normale. Tout à coup la courbe s'est élevée et après un fort dégagement de gaz elle est devenue parallèle à celle de la matière initiale.

Dans ce cas, l'état gélatineux de la matière a évidemment retardé le départ de ce fort dégagement gazeux mais ce qui est remarquable c'est qu'avec le produit original et celui qui a été extrait à l'éther la déviation de la courbe, due à une impureté, est à peu près la même.

Cette méthode prouverait que pour donner de la stabilité à une nitrocellulose incorporée à un explosif comme la cordite, certaines conditions sont nécessaires.

Avec du coton-poudre purifié par trois jours d'ébullition avec de l'eau de chaux, la stabilité du produit ainsi traité a été trouvée inférieure à celle fournie par le procédé utilisé à l'administration de la guerre.

Des essais ont été faits avec des nitrocelluloses solubles. Le Dr Will pense que vu le peu de gaz azote dégagé on peut en conclure que la stabilité de la matière augmente avec la teneur en eau et avec celle de l'acide nitrique contenu dans le mélange nitré.

On a appliqué cette méthode d'essai dans le cours de recherches faites sur la stabilité des poudres à la nitrocellulose.

D'importants résultats ont été obtenus. Ces explosifs furent préparés pour l'essai en les réduisant en poudre dans un moulin, puis les passant au crible (100 mailles au pouce).

Comme avec la matière gélatineuse, on a pris 2,5 gr. d'explosif par essai.

Pour s'assurer qu'il n'y avait pas de retard dans le dégagement de l'azote causé par la forme gélatineuse des explosifs, même à l'état de division, des expériences furent instituées de manière à prolonger le temps employé à l'essai et à opérer successivement sur la matière à différents degrés de finesse.

La courbe reste droite, même en prolongeant l'expérience pendant huit heures.

Dans le cas des essais se référant à des lignes courbes, l'essai d'Abel a duré cinq minutes, tandis que pour le tracé rectiligne le même genre d'essai a duré 24 minutes à 82° C.

Quelques cas remarquables de rétablissement de stabilité dans ces essais ont été notés. Ainsi une poudre qui a subi un chauffage à 65° montre une courbe qui, à un moment donné, s'élève rapidement. En chauffant plus longtemps la courbe s'améliore, mais cette amélioration passe inaperçue si l'on fait l'essai de la matière par la méthode d'Abel.

Il apparaît donc que cette poudre a passé par une période d'instabilité et qu'en continuant l'application de la chaleur on a éliminé une impureté. Le tracé des courbes peut seul montrer ce fait dans toute son évidence.

L'action de l'eau chaude et de la vapeur (ces deux traitements sont appliqués dans la préparation de quelques poudres à la nitrocellulose) amène à des changements dans la stabilité, ainsi que le montrent les essais. La matière, dans ce cas, devient blanchâtre.

Sous l'influence du traitement à la vapeur on obtient quelquefois un rétablissement dans la stabilité semblable à celui dont il a été fait mention plus haut.

Une chute dans la courbe, comme il a été dit plus haut, indique que la matière a dû passer par une stabilité douteuse.

L'interprétation des résultats obtenus dans un grand nombre d'essais (1) par la méthode du Dr Will, et dont nous venons de donner de nombreux exemples, permet d'établir dès maintenant que vu l'uniformité de composition du coton-poudre de guerre ce dernier peut servir d'étalon à d'autres poudres explosives.

Lorsque les courbes sont brisées on peut conclure sûrement à la présence d'un produit instable. Dans le cas où le dégagement de l'azote a été uniforme, même si ce dégagement a été faible, la ligne qui traduit ce fait est droite et monte rapidement.

On a pris pour mesure de l'instabilité le nombre donné par la différence (en milligrammes) entre le dégagement total de la poudre mise en essai et le dégagement donné par le coton-poudre de guerre dans un essai de 4 heures.

Dans l'histoire des explosifs, cet étalon a servi très souvent de terme de comparaison et cela surtout parce qu'il a été reconnu que le changement de vitesse du gaz carbonique est seul capable de réduire la forme brisée de la courbe en une ligne droite de haute évolution d'azote.

(1) Tous exécutés dans les mêmes conditions de température et de vitesse de gaz carbonique.

A propos de la relation entre la méthode de Will et celle d'Abel, des exemples ont montré que la matière explosive par l'ancien mode d'essai aurait été jugée bonne alors que l'essai de Will montre nettement la présence d'une impureté.

D'un autre côté, d'excellents résultats ont été obtenus avec la méthode de Will, tant sous le rapport de l'uniformité que sous celui de la petitesse du dégagement de l'azote, surtout avec les poudres à la nitrocellulose.

Sans nous préoccuper de savoir si les traces d'impuretés sont délétères lorsque l'essai de Will les a décélés, on pourrait néanmoins se former un jugement sur la qualité d'une nitrocellulose en prenant en considération, d'une part, le résultat fourni par la méthode d'Abel — méthode qui a été trouvée excellente comme guide dans la fabrication des produits stables — et d'autre part, le résultat donné par la méthode de Will qui rendra de grands services en indiquant l'état de l'explosif que l'on essaye.

En finissant, je remercie le major F. L. Nalhau, R, A, superintendant de la manufacture royale des poudres, de l'autorisation qu'il m'a donnée de lire cette note, les chimistes du laboratoire, et enfin M. S. S. Napper, pour l'aide qu'il m'a prêtée dans l'exécution de ces expériences.

Discussion

M. Thos. Tyrer, désirerait connaître les conditions spéciales qui ont présidé à la conduite de ces expériences. Il demande qu'on spécifie quel éther était employé, le commerce en livrant de plusieurs sortes.

M. Oscar Guttmann, dit que la société doit être reconnaissante au Dr Robertson, ainsi qu'aux chimistes de Walham Abbey d'avoir institué une nouvelle méthode appelée certainement à remplacer celle d'Abel et en tous cas à lui apporter une très utile contribution.

Depuis que le professeur Will a imaginé cette méthode, il n'y a pas un gouvernement ou chimiste s'occupant d'explosifs qui ne l'ait expérimenté, soit avec ses propres ressources, soit avec l'aide des appareils du Dr Will.

On doit ajouter qu'il a été surabondamment démontré que les résultats obtenus étaient excellents et comparables.

En passant, il est bon de faire remarquer les changements considérables opérés à Wallham Abbey. Ceux qui, comme moi-même, se rappellent Wallham Abbey, il y a 20 ans, savent combien peu de chimistes y étaient employés.

A l'heure actuelle, les méthodes mises en œuvre sont en progrès très marqués ; chaque découverte scientifique est suivie avec la plus grande attention.

Sans aucun doute notre pays, pour toutes ces raisons, a le droit d'être fier de la voie dans laquelle la fabrication est maintenant engagée.

J'ai remarqué que le Dr Robertson préconise l'emploi de cylindres à acide carbonique et qu'il a établi que cet acide ne contenait pas plus de 2/100 d'air ; mais le Dr Will, dans sa seconde publication (ou plutôt dans sa communication privée), nous a paru plus attentif à l'obtention d'un gaz pur. Il a pris les plus grandes précautions dans sa préparation, notamment en traitant le marbre dans le vide et en ouvrant le récipient sous l'eau ; sans cette dernière précaution on s'expose à introduire 0,25 % d'air.

Il est intéressant de remarquer que le Dr Robertson n'a trouvé que des quantités négligeables d'air dans l'acide carbonique liquide. Tout ce qui tend à simplifier ou à supprimer les *impedimenta*, dans le *modus faciendi* d'un procédé, doit être grandement apprécié.

J'ai également appris que le Dr Robertson avait, par cette méthode d'essai, établi des comparaisons entre les diverses nitrocelluloses, en notant les quantités d'azote dégagées. Je ne suis pas suffisamment renseigné à ce sujet; je voudrais donc savoir s'il est d'accord avec le professeur Will, à savoir : que ce dernier a établi d'une façon très nette que la quantité d'azote dégagé n'était pas précisément la mesure de la stabilité de l'échantillon, sinon que tant que la courbe était régulière, la nitrocellulose était de bonne qualité.

S'il en est ainsi, je ne vois pas pourquoi le Dr Robertson pourrait comparer la nitrocellulose soluble à la nitrocellulose insoluble, vu la très petite quantité de gaz azote mis en liberté.

Il est certain que l'on a établi : 1° que la nitrocellulose soluble peut être préparée par différents procédés ; 2° qu'il n'est pas nécessaire de faire entrer une aussi grande quantité d'eau dans l'eau acidulée, pour préparer la nitrocellulose soluble.

Enfin il répète que bien que très probablement le Dr Will ait raison, la petite quantité d'azote dégagé ne doit pas seule être invoquée pour baser une opinion.

A propos du chauffage, comme le Dr Robertson annonce qu'il a chauffé les nitrocelluloses à 65° C., il pense que cette opération a dû être faite dans un bain d'air.

D'après ce qui précède, on peut donc préparer une nitrocellulose stable en la chauffant pendant un certain temps à 65°, ce qui amène un dégagement régulier d'azote. Il aimerait à savoir si l'on peut tirer cette conséquence de la lecture de la table.

M. Walter Reid, dit au sujet des réactifs employés et mentionnés par M. Tyrer, qu'il en est un, l'éther, dont la composition est quelque peu variable, mais que très probablement toutes les précautions ont été prises pour obtenir, dans la mesure du possible, une qualité régulière.

En ce qui touche l'acide carbonique, il ajoute qu'il eut à essayer, il y a quelque temps, un échantillon d'acide carbonique liquide et qu'il l'avait trouvé mélangé de quantités considérables d'ammoniaque, dues probablement à une cause volcanique.

Il met en doute qu'on puisse déceler la présence de l'ammoniaque dans l'acide carbonique préparé dans les laboratoires, mais il ajoute qu'il serait possible d'en constater la présence dans l'acide carbonique liquide commercial en cylindres.

Il existe très probablement à l'état de bicarbonate d'ammoniaque qui se volatiliserait en partie en même temps que l'acide carbonique ; le reste, la plus grosse portion, se retrouverait au fond du cylindre, lorsque celui-ci aurait été vidé d'acide.

Une autre question l'intéresse beaucoup ; c'est celle de la nitrocellulose Z qui fournit de si remarquables résultats. Si l'on pouvait donner d'autres détails à ce sujet, il en serait très reconnaissant.

Un fait à remarquer, c'est que cette matière jugée bonne par la méthode d'Abel ne l'est plus par l'essai de Will ; on a donc, avec ce dernier procédé, un moyen de déceler des défauts dans l'explosif qui auraient échappé avec l'ancienne méthode d'Abel.

Maintenant, un mot ou deux au sujet de Wallham Abbey, dont a parlé M. Guttmann. On s'est plaint beaucoup de la qualité de la cordite ; mais il y a lieu de croire que ces plaintes étaient dues à la jalousie de l'industrie chimique.

Il n'y a pas longtemps qu'il lisait une pitoyable lettre d'un des amiraux du temps de la reine Elisabeth, se plaignant qu'il ne pouvait pas trouver de poudre pour faire la guerre aux Espagnols.

Dans la dernière guerre, la fourniture des poudres n'a donné lieu à aucune plainte ; aussi a-t-on toutes les raisons pour féliciter le major Nalhau, le Dr Robertson et tous ceux qui sont à la tête de la fabrication des poudres.

M. Robertson, répond en disant qu'il emploie l'éther éthylique fourni d'après les spécifications du gouvernement. Densité 0,72, — point d'ébullition constant, ne laissant aucun résidu à la distillation,— sans traces d'eau oxygénée ni de corps pouvant donner lieu à la formation d'iodoforme.

L'acide carbonique en cylindres pourrait être pratiquement livré pur d'air, et utilisé à la place de celui que l'on prépare avec tant de peines dans les laboratoires avec du marbre.

Ce dernier procédé est même sujet à caution, car les morceaux de marbre d'inégale porosité contiennent des quantités très variables d'air occlus qu'il est difficile de chasser.

Le mode d'emploi de l'acide carbonique consiste à prendre un grand cylindre contenant 35 litres d'acide carbonique liquide, à en laisser dégager à l'air libre les deux tiers et à faire usage du dernier tiers dans lequel on n'a trouvé que de très faibles quantités d'air.

De plus, un autre fait important a été constaté ; à savoir que ce faible résidu d'air décroissait régulièrement par l'usage de telle sorte qu'on pouvait tabler sûrement pour faire la correction d'air.

En ce qui touche le caractère de raideur des courbes, c'est là un point délicat qui a rendu fort difficile l'interprétation des résultats de l'essai, parce que l'on a supposé qu'une courbe parfaitement droite représentait un coton-poudre d'état stable. Il n'en est rien. On en a trouvé des exemples.

Ainsi, avec une plus petite vitesse de passage de l'acide carbonique, comme on l'a déjà vu, les résultats sont plus nets sans qu'il y ait lieu de craindre de laisser en contact des matières instables, pouvant engendrer une réaction exothermique et dans ces conditions on a pu établir des courbes montrant nettement des cas d'instabilité.

On ajoute qu'au sujet du chauffage de la poudre à 65°, on opère pratiquement dans un bain d'air. On a fait allusion à un cas spécial, où la poudre à la nitrocellulose, après avoir passé momentanément par un état instable, avait donné, par un chauffage subséquent, la courbe d'un produit stable.

Ce cas est évidemment intéressant, mais jusqu'à présent, il est difficile d'en donner une explication claire.

Le fait qu'il reste encore dans l'explosif un produit instable, comme l'indique l'essai d'Abel, tend à faire penser que, par un simple chauffage, un explosif qui avait donné tout d'abord des signes d'instabilité peut parfaitement donner un produit stable.

Au sujet de la remarque de M. Reid, à savoir que l'acide carbonique contient de l'ammoniaque, on n'a pas eu occasion d'en faire la recherche ; mais il est très probable qu'il ne doit pas y exister en quantité appréciable. M. W. H. Sodeau a écrit ce qui suit :

J'ai trouvé qu'il était utile de faire quelques additions à l'appareil décrit par le Dr Will. L'emploi du régulateur à gaz électro-magnétique de Scheibler nous a évité bien des ennuis, en maintenant d'une façon absolue la température du bain.

Il est avantageux d'employer l'acide carbonique, soit d'un gazomètre gradué disposé de telle sorte que l'eau lui soit fournie par un aspirateur en relation avec un Kipp., soit d'une cloche gazomètre graduée. Cette cloche doit être assez lourde pour donner une pression suffisante au gaz ; d'autre part, les parois du récipient dans lequel plonge la cloche mobile, seront un peu plus élevées que d'ordinaire, afin de prévenir le débordement de l'eau qui naturellement doit être saturée d'acide carbonique. Ces dispositions prises, la correction appliquée au mélange d'azote et d'acide carbonique peut se faire en toute sécurité ; le résultat représente la perte nette en azote, ce qui est préférable, à mon avis, que d'établir le pourcentage en milligrammes, par 2,5 gr. de matière, suivant la méthode préconisée par le Dr Will.

Au tube collecteur d'azote est adjoint un réservoir qui permet de recevoir, par une disposition semblable à celle du nitromètre de Schiff, le courant gazeux carbonique à travers une couche de mercure, sous la partie en zigzag du tube.

L'ennui qu'occasionne quelquefois la formation du carbonate de potasse dans le robinet d'arrêt, est évité par cette disposition spéciale ; le gaz azote peut être mesuré sous la pression atmosphérique et élevant momentanément le réservoir ; on se dispense aussi de l'emploi d'une courbe de correction.

La potasse caustique semble préférable à la soude caustique pour absorber l'acide carbonique.

J'ajoute que ces poudres à la nitrocellulose gélatineuse (moulues et tamisées comme pour l'essai) qui donnent des résultats semblables à ceux fournis par la méthode du Dr Will (c'est-à-dire sans déviation de la courbe après 4 heures de chauffe), ces poudres, dis-je, ont montré une très grande différence dans la vitesse de développement de l'acidité lorsqu'on les chauffe à 65° C. (150° F.), dans une atmosphère saturée d'humidité. Les échantillons sont de temps à autre enlevés de l'étuve et contrôlés par la soude titrée.

Comme la température employée est beaucoup plus basse que celle indiquée par la méthode Will, il me paraît très probable que les résultats obtenus se réfèrent mieux aux qualités de conservation que doivent présenter ces matières dans les conditions ordinaires de magasinage.

Mais il faut avouer que ce genre d'essai présente le désavantage de faire attendre deux ou trois semaines le résultat cherché.

CIMENTS

Contribution à la théorie de la solidification des mortiers hydrauliques

Par **M. Karl Zulkowski.**

(*Chemische Industrie*, XXIV, 290.)

C'est un fait connu que les scories de hauts-fourneaux très riches en chaux tombent en poussière à la suite d'un refroidissement lent. En les jetant dans l'eau et, par suite, en les refroidissant rapidement, ils se divisent, au contraire, en gros grains dont l'aspect est vitreux et qui possèdent des propriétés hydrauliques, particulièrement surtout quand on les additionne de chaux hydratée.

Le procédé pour traiter les laitiers basiques en les granulant, trouvé par Langer, ne pouvait trouver d'explication satisfaisante, aussi ai-je, il y a quatre ans, tiré de cette circonstance le sujet de recherches à entreprendre et j'ai trouvé que le laitier refroidi lentement et celui que l'on avait granulé se comportaient différemment en présence de l'acide acétique (1). On peut, au laitier granulé, devenu hydraulique, retrancher deux à trois fois autant d'alumine et environ un cinquième de chaux, d'où l'on peut conclure qu'il doit être autrement constitué.

Quelle est la constitution qui convient à l'un et à l'autre de ces laitiers ? cela n'a pas encore été établi et je me suis rappelé que, suivant les vues de Kosmann, le laitier calcaire pur n'était pas un orthosilicate mais bien un métasilicate basique (2).

Dans cette manière de voir je crus avoir trouvé la clé du problème et je développai ces vues en supposant que le métasilicate constituait « l'hydraulite » (3), corps qui ne se formait qu'à une température très élevée, c'est-à dire dans la masse fondue, par suite d'un arrangement intramoléculaire des atomes et que, par suite d'un refroidissement lent, il se transformait en une modification inactive partiellement ou totalement, principalement en combinaison ortho, mais que cette transformation pouvait être évitée par un refroidissement brusque.

Il va de soi sans aucun doute qu'une combinaison basique doit avoir une tendance prononcée à entrer en réaction avec l'eau et je croyais ainsi avoir expliqué la marche de la granulation suffisamment.

La scorie basique granulée de haut-fourneau durcit seule généralement très lentement avec l'eau et j'ai encore en ma possession des échantillons qui ont fait prise et ont durci aussi vite que du ciment Portland. Ces derniers étaient particulièrement riches en chaux et en alumine. Quand on mélange les laitiers granulés à prise lente avec de la chaux hydratée on a des mélanges qui font prise et durcissent comme les ciments Portland ordinaires.

L'action d'une addition de chaux était problématique et je crus pouvoir supposer que la chaux ajoutée se combinait au laitier pauvre en chaux et occasionnait la solidification. Je trouvai, à mon grand étonnement, que le laitier se solidifiait dans l'eau de chaux aussi bien et qu'il ne prenait pas de chaux. Le durcissement avait lieu aussi quand on introduisait le laitier pulvérisé dans des solutions diluées de baryte, de strontiane et d'alcalis. Dans tous ces cas il ne prenait à ces diverses solutions que de l'eau et un hydrate pierreux dur se produisait aux dépens du corps anhydre (4).

La combinaison avec l'eau n'explique pas encore la solidification. Par de nouvelles recherches on établit que le laitier en poudre subit dans les solutions alcalines précitées, une augmentation de volume, durcit en même temps et qu'alors les grains vitreux que l'on voyait au début ne peuvent plus se reconnaître au microscope. Il était donc établi que l'hydratation était combinée avec un gonflement qui amenait la solidification de la masse. Il semble qu'il a lieu de se demander quel rôle jouent les alcalis qui facilitent d'une manière si particulière la solidification quoiqu'ils ne contractent aucune combinaison avec l'hydraulite. Je ne pouvais donner aucune explication de ce phénomène et je dois me contenter du fait lui-même que les alcalis n'agissent pas chimiquement mais qu'ils agissent dans un sens favorable sur le gonflement de la matière.

Tous ces faits disent que les scories de hauts-fourneaux à forte basicité, riches en alumine, et les ciments Portland peuvent avoir des rapports très étroits les uns avec les autres, qu'il peut y avoir et qu'il doit y avoir des laitiers qui, sans qu'il soit besoin de leur ajouter de la chaux, peuvent sans cela faire prise et durcir. Un laitier de Königshof qui se comportait ainsi a été analysé par moi et j'en ai publié l'analyse et le degré de saturation (5). De ce fait je déduisis que le ciment Portland n'était autre qu'un laitier silicaté et alumineux à haute basicité, de *même constitution* que le laitier granulé. Pourtant la teneur en chaux du ciment Portland ou « son degré de saturation » était un peu plus élevé et surpassait 2, je fis alors l'hypothèse que celui-ci renfermait de la chaux vive « inactive » (todtgebrannt) dont la présence n'était pas absolument nécessaire mais qui avait la charge d'occasionner en quelque sorte la dilatation et le durcissement.

Je me donnai beaucoup de mal pour montrer par voie chimique la chaux libre inactive (6) bien inu-

(1) *Chemische Industrie*, 1898, 73.
(2) *Dingler's polyt. J.*, CCLXXI.
(3) L'auteur appelle ainsi toute combinaison ayant des propriétés hydrauliques.
(4) Ueber die Erhartungstheorie und die Glas, *Ch. Ind.*, 1898, 77 ; 1899, 286.
(5) L'auteur appelle ainsi (Sättigungsgrad) le quotient obtenu en divisant les quantités moléculaires des bases par la quantité moléculaire des acides.
(6) La chaux des briques des forges qui travaillent par le procédé basique a l'apparence d'une scorie, elle s'hydrate complètement dans l'eau après plusieurs heures.

tilement et j'arrivai enfin à la conviction que cela ne pouvait jamais être atteint que difficilement, car par suite de leur constitution, les hydraulites basiques étaient capables de se comporter comme de la chaux libre.

Pour justifier les propositions précédemment énoncées sur la nature des mortiers hydrauliques j'entrepris, en collaboration avec mon ancien préparateur H. Löster ([1]), de préparer quelques hydraulites à l'état de pureté. Il nous arriva d'obtenir le silicate SiO^2 $2CaO$ sous deux modifications dont l'une était inactive et l'autre était un hydraulite ; de là une preuve nous arrivait qu'avec le silicate de chaux de cette composition, la constitution ou la structure interne avait une importance décisive. Tous les faits parlaient en faveur de cette opinion que la combinaison active devait être de constitution méta.

Alors dans tous les produits hydrauliques artificiels l'alumine est contenue en grande quantité et elle joue un rôle essentiel ; il y a toute apparence qu'elle se trouve sous forme d'un silicate double. A ce point de vue je me suis convaincu par une conception prédominante que l'alumine remplit en face de la silice le rôle d'une base. Mes travaux antérieurs sur la constitution du verre ([2]) ont montré cependant que l'alumine appartient aux acides tels que la silice pouvant former des verres ; de là les opinions développées dans mes travaux plus récents sur ce sujet, au point de vue de la place que tient l'alumine dans les mortiers hydrauliques, ne sont plus justifiées.

Dans les silicates qui renferment de l'alumine, par exemple dans les verres à bouteilles, dont le *degré de saturation* est notablement plus petit que 1, l'alumine forme avec la silice un acide double apte à former des verres, mais dans les laitiers fortement basiques et dans les ciments dont le *degré de saturation* est plus grand que 1, l'alumine et la silice se combinent à la chaux séparément. C'est donc suivant les vues anciennes et niées par moi, que dans les mortiers les silicates se trouvent à côté d'aluminates, qui sont décidément plus justes.

Tandis que jusqu'à ces dernières années on ne connaissait que certaines combinaisons calcaires de la silice et de l'alumine comme hydraulites, les travaux entrepris par Löster et moi ont établi que l'acide borique si voisin de la silice pouvait, à l'occasion, donner avec la chaux un hydraulite puissant que, d'après sa composition, on devait considérer comme dérivant d'un acide borique condensé.

Nous déduirons de cela que non seulement les acides silicique et borique mais peut-être encore d'autres acides polybasiques et stables sont capables de former des *hydraulites*, puisque par la chaleur ils subissent une condensation et que par là leur basicité primitive s'amoindrit ; il se produit des combinaisons basiques auxquelles reviennent les propriétés d'un *hydraulite*.

Nous appuyant sur cette hypothèse, nous avons cherché à obtenir par fusion un phosphate de chaux basique ; nous ne pûmes pourtant remarquer aucune propriété hydraulique, ce qui nous a amenés à croire que la chaleur employée n'avait pas été atteinte pour opérer la transformation en une modification hydraulique.

Comme nous n'arrivions pas complètement dans nos recherches, pour préparer des combinaisons hydrauliques pures, au but de nos études, pour plusieurs causes, j'ai ressenti quelque fatigue à perfectionner nos moyens d'atteindre ce but ; j'ai remis la continuation de nos essais. Je m'isolai pendant quelque temps de ces travaux et m'appliquai à un autre sujet, l'obtention du verre.

L'occasion d'étudier les mortiers hydrauliques se produisit, étude dont la poursuite était particulièrement difficile par suite des lacunes dans nos connaissances sur la chimie des silicates. A ce sujet la nature des laitiers et des verres nous était restée longtemps obscure Les travaux entrepris sur ce sujet eurent des résultats que je n'avais pas prévus au début et ils amenèrent à déduire des conceptions scientifiques pour la technique du verre. Jusque-là les faits acquis sont du plus haut intérêt pour les combinaisons fortement basiques des acides entrant dans la composition du verre, de telle sorte qu'il me devint possible de continuer mes études des mortiers hydrauliques avec plus d'espérance sur leur issue.

La partie expérimentale de mon travail me mit aux prises avec des difficultés indicibles que je ne pus aplanir que partiellement. Avant tout je n'arrivais à obtenir, seulement dans quelques cas, que la température nécessaire pour amener la fusion ou le ramollissement des hydraulites. Les fours de Seger, Heinecke, Issem et même celui de Deville ne me satisfirent qu'exceptionnellement. Il y avait là une lacune qui m'obligeait à chercher un détour.

Une seconde difficulté consistait dans la recherche d'une matière réfractaire, inattaquable aux alcalis pour faire les vases destinés aux fusions. Les creusets et les nacelles de platine, que j'employais auparavant, étaient déformés par la chaleur et par les pinces, aussi devenaient-ils inemployables après quelques essais. En outre, comme il s'agissait de préparer 200 grammes de matière fondue, les vases de platine devaient être trop grands et trop lourds, et partant trop coûteux, pour être utilisables. Un inconvénient se produisit encore à propos de l'enlèvement des résidus restant dans les vases de platine après la fusion. Afin de remédier à cela je fis usage de creusets en terre réfractaire bien cimentée (Chamotte-Tiegel), de forme conique et dont je recouvrais l'intérieur d'une feuille de platine également conique et faite à l'estampage dans une forte lame de platine. De pareils creusets purent seulement me permettre d'obtenir les hydraulites chauffés jusqu'au ramollissement du mélange. En arrivant à la fusion véritable, le revêtement fut de peu d'utilité et malgré cela les creusets furent entièrement percés. Cependant, à côté de cela, je pus obtenir néanmoins de réels services de ces creusets.

Dans quelques cas il m'a été possible aussi de cuire jusqu'à frittage ou ramollissement des mélanges disposés en forme de cônes, placés dans le four. Pour éviter la fusion du support au contact du cône riche en chaux, j'ai protégé la place qui le supportait avec une lame de platine.

Lorsque j'ai eu presque terminé les expériences, par suite de l'obligeance de la fabrique de Karl Spaeter à Coblence, j'ai reçu des creusets de magnésite qui ont parfaitement supporté la température de mes fours et l'action des mélanges basiques.

Pour étudier l'hydraulicité plus ou moins grande des produits ainsi obtenus, on pulvérisait finement la matière, on la mélangeait avec de l'eau pour la rendre façonnable et on en faisait de petites balles

(1) *Chem. Ind.*, 1898, 225. — (2) *Id.*, 1899, 280.

que l'on laissait séjourner au moins un mois dans des verres remplis d'eau et fermés. Alors on examinait l'échauffement, le temps de prise et enfin la dureté obtenue.

Une fois le durcissement terminé, je déterminais la quantité d'eau d'hydratation en séchant dans le vide sur l'acide sulfurique 2 grammes de matière finement pulvérisée jusqu'à poids constant et ensuite je chauffais jusqu'au rouge dans un tube de verre. L'eau qui se dégageait alors était absorbée par un tube à chlorure de calcium et, de son augmentation de poids, on calculait la quantité d'eau.

Pour se rendre compte de la marche de l'hydratation, plusieurs essais pesés étaient recouverts d'eau dans des nacelles ou des verres de montre et abandonnés pendant un, deux, sept, trente jours à l'abri du contact de l'air. Après ce temps, les nacelles ou les verres étaient placés dans le vide sur l'acide sulfurique et séchés jusqu'à constance de poids, et de la perte d'eau on déduisait la quantité d'eau chimiquement combinée.

La quantité d'eau était parfois plus grande que celle que l'on peut déduire de la quantité totale de chaux, ce qui amenait à conclure à l'hydratation non seulement des constituants basiques mais aussi des constituants acides. Dans chaque cas l'absorption de l'eau provoquant la prise put être représentée par une équation qui donnait toujours une explication valable de la constitution de l'hydraulite.

La prise formait souvent le seul critérium pour la reconnaissance des hydraulites ; elle s'est montrée continuellement comme un point de repère certain.

La préparation des hydraulites est souvent très difficile car quand la température nécessaire pour arriver à la fusion n'est pas atteinte, autrement dit pour mettre les molécules en présence dans une solution, plus tard un refroidissement lent amène une retransformation des corps actifs méta en dérivés ortho qui sont indifférents, on ne peut plus attendre une concordance suffisante des quantités d'eau avec celles que l'on a trouvées et l'on doit alors se contenter de chiffres approchés qui ne sont plus alors que des indices renseignant jusqu'où l'hydratation peut aller. Dans la plupart des cas, les différences dans les quantités d'eau entre les deux modes d'hydratation étaient si suffisamment grandes que l'on ne pouvait pas rester dans le doute sur la vraie perte. Une détermination de la base serait évidemment un très bon contrôle mais, à mon point de vue, il n'y a aucune méthode de séparation qui soit exempte d'objections. Une autre forme de contrôle se présente d'elle-même quand la quantité d'eau trouvée coïncide avec celle déterminée dans un hydraulite analogue. Dans cette situation j'étais particulièrement favorisé parce que j'élargissais la série des hydraulites connus jusqu'ici et que je pouvais en tirer un grand nombre de preuves.

La manière d'obtenir les différents hydraulites, le procédé suivant pour leur hydratation et enfin leur constitution seront décrits plus loin.

Métasilicate dicalcique $SiO^2\ 2CaO$.

J'ai déjà, dans mes travaux antérieurs, cherché à montrer que la formule empirique $SiO^2\ 2CaO$ représente deux combinaisons de genre différent dont une seule se montre active en présence de l'eau et constitue donc un hydraulite. Le Chatelier arrivait à une autre manière de voir, en soutenant que le silicate de calcium de cette composition se présentait sous deux formes indifférentes [1]. Spencer et Newberry trouvaient comme lui qu'un silicate du type $SiO^2\ 2CaO$ aussitôt après sa préparation s'émiettait et ne montrait aucune propriété hydraulique, mais est-il arrosé, il en résulte un puissant hydraulite [2]. Erdmenger et encore d'autres ont remarqué quelque chose de semblable et Hewitt a émis l'opinion que ce silicate se montrait sous deux formes allotropiques [3]. Toutes les opinions de ces auteurs ne sont pas nettes et il ne s'agit pas ici d'allotropie mais plutôt d'isomérie.

La modification inactive est l'orthosilicate (1), tandis que la modification active est le métasilicate basique (2).

(1) Si<(O–Ca–O)(O–Ca–O) [Si lié à quatre O ; deux O reliés par Ca, deux autres O reliés par Ca]

(2) SiO<(O.Ca)(O.Ca)>O

Pour la combinaison de la silice avec la chaux dans le rapport précédent il est nécessaire d'atteindre une température très élevée et on ne peut arriver à une vraie fusion avec aucun des fours à gaz et aussi en employant le four Deville. Celle-ci s'opérerait vraisemblablement seulement au four électrique [4].

Aux températures inférieures qui correspondent à la montre 21, c'est l'orthosilicate qui prend naissance peu à peu et la masse devient dure, comme cela arrive quand on fait usage de carbonate de calcium très pur [5]. On voit qu'il y a eu combinaison car la masse pulvérisée ne se dissout pas dans l'eau.

L'orthosilicate une fois formé a une tendance, aux températures plus élevées, à se transformer en métasilicate dans lequel la moitié de la chaux semble combinée. Suivant la température le schéma suivant se produit dans un sens ou dans l'autre

Si<(O–Ca–O)(O–Ca–O) ⟶ / ⟵ Si<(O.Ca)(O.Ca)>O

(1) *Jahresbericht der chem. Techn.*, 1892, 664. — (2) *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1897, 887.
(3) *Tonindustrie Zeit.*, 1893, 225. — (4) Le Chatelier est arrivé à fondre ce mélange dans un creuset (?)
(5) En cuisant au four Seger du carbonate de chaux précipité pur, moulé en cône, jusqu'au rouge blanc, on observe une contraction et une transformation en bloc compact, brisable au marteau.

Cette transformation qui tient à la mobilité des molécules se produit facilement et complètement quand la masse est au moins pâteuse. Pour l'accomplissement de la réaction il faut, en même temps qu'un certain degré de mobilité des molécules, un certain temps ; aussi avec un refroidissement brusque il doit rester un corps en méta pendant que dans le cas contraire il y a un retour en arrière plus ou moins complet jusqu'au commencement de la solidification.

On obtient donc à ces températures, où le mélange $SiO^2 + 2CaO$ fond ou se ramollit, un puissant hydraulite si l'on refroidit rapidement (granulation) ; à des températures moins élevées ou par un refroidissement lent, la masse qui a été fondue comprend un mélange de deux isomères ; l'orthosilicate cristallise en se solidifiant selon toute apparence et, par suite des tensions mises en jeu à ce moment, provoque la rupture de cette masse non homogène. Le produit ainsi fissuré montrera des propriétés hydrauliques en rapport avec la quantité de la combinaison méta qu'il renfermera, il fera prise faiblement ou nullement avec l'eau.

La raison de ces ruptures, que l'on avait observées depuis longtemps aussi bien dans les ciments basiques de hauts-fourneaux que dans ceux qui provenaient des fabriques de ciment, était une énigme ; d'après les découvertes faites par moi et d'autres expérimentateurs, elle est imputable au silicate dicalcique. Les silicates des autres terres, de même que l'aluminate de calcium et d'autres combinaisons ayant des propriétés hydrauliques, ne provoquent pas de rupture.

A la XXIII^e réunion de l'Union allemande des fabricants de ciment Portland, le président M.-F. Schott a soutenu que le silicate dicalcique ne manifestait aucune tendance à se diviser quand les matières premières avaient été suffisamment pulvérisées et que ce phénomène n'était pas d'ordre chimique mais avait une cause physique. Suivant son rapport la rupture ne doit plus se produire quand on remout la poudre du produit déjà cuit et que l'on soumet à une deuxième cuisson.

A cela je dois faire remarquer que, dès le début de mes travaux, j'ai étudié ce tour de main et constaté que la rupture avait lieu quand même lorsque la température n'atteignait pas le point où la masse commence à se vitrifier et que le refroidissement n'était pas assez rapide. Ainsi j'ai eu un klinker, qui, de lui-même, s'est réduit en poudre avec une sorte d'explosion, après avoir subi une seconde cuisson.

Je ne peux trouver de meilleure explication à ce phénomène que celle que j'ai donnée plus haut et qui trouve un appui solide dans ce fait qu'il n'est particulier qu'aux silicates de chaux fortement basiques. Par contre, il y a donc un moyen de n'obtenir qu'une seule combinaison ; le procédé consiste à élever suffisamment la température et à refroidir rapidement de manière à éviter la transformation inverse. Quand la température n'est pas suffisante, il faut ajouter des matières pour abaisser le point de fusion. Si le mélange ne fond pas ou se ramollit et que la masse se refroidisse lentement, les morceaux intacts ne renferment de métasilicate jamais seul, mais un mélange de modifications ortho inactives. Cela se reconnaît à la faible quantité d'eau qui amène la prise du produit.

Il y a du reste une raison chimique pour occasionner cette rupture sans cela tous les hydraulites présenteraient ce phénomène, même quand on ne voudrait pas admettre l'opinion de M. Schott. Pourquoi les autres hydraulites et même le silicate monocalcique ne se comportent-ils d'une manière opposé parce que, d'après mes découvertes, toutes ces combinaisons ne présentent pas de diversité dans leur constitution.

Il est surprenant que les laitiers de hauts fourneaux dont le degré de saturation est inférieur à 2 qui renferment donc à côté de $SiO^2\,2CaO$ et $Al^2O^3.\,2CaO$ aussi beaucoup de $SiO^2.\,CaO$, se brisent toujours d'eux-mêmes avec facilité. Il me semble que cela provient d'une transformation pendant le refroidissement ou qui est occasionnée par lui ; il serait alors possible de déduire une transformation comme celle représentée par l'équation suivante.

$$SiO^2.\,2\,CaO + SiO^2.\,CaO + Al^2O^3.\,2\,CaO = 2\,(SiO^2.\,2\,CaO) + Al^2O^3.\,CaO.$$

Par là s'expliquerait pourquoi les laitiers de hauts-fourneaux que j'ai examinés à l'état de division spontanée, abandonnaient à de l'acide acétique étendu moins d'alumine, parce que l'aluminate qui avait abandonné une partie de sa chaux à la silice devenait plus difficilement soluble dans l'acide acétique. Ce mode d'action, qui rappelle la dévitrification du verre, peut aussi avoir lieu dans le refroidissement du ciment et est peut-être facilité par la tendance à la cristallisation de l'orthosilicate dicalcique.

Après tout l'obtention d'une seule modification pure, de la combinaison méta, en partant du mélange $SiO^2 + 2CaO$, est très difficile et est connexe de conditions qu'il n'est pas commode de réaliser.

J'ai pensé tout d'abord pouvoir fondre ce mélange dans un creuset réfractaire résistant à l'action des alcalis ; j'aurais — comme lors de la granulation des laitiers de hauts-fourneaux — versé la masse fondue dans l'eau pour éviter le retour au type ortho. En opérant ainsi, la question de la constitution du silicate de calcium aurait été éclaircie d'un coup. Mais les différents fours à gaz et même le four de Deville alimenté avec du charbon de cornues n'amenèrent aucune fusion, je dus me contenter de produits insuffisamment amenés au point et chercher à résoudre la question de la constitution par un moyen détourné.

Que la constitution en méta du silicate dicalcique revienne à la modification hydraulique, cela trouve son appui dans les recherches que j'ai entreprises avec les différents acides formant les verres. On a vu que la silice dans une masse fusible possède une tendance marquée à donner des métasilicates et non des orthosilicates même aussi en présence d'un excès d'alcali, de telle sorte que l'on peut en déduire que tous les verres silicatés sont des dérivés de l'acide métasilicique.

L'eau, que prennent le métasilicate dicalcique et les autres hydraulites, provoque une modification de ces derniers en agissant sur les bases et ce n'est pas un phénomène isolé, car il se produit avec la plupart des combinaisons alcalines des acides entrant dans la composition des verres et il doit être rattaché à une cause commune. La décomposition des verres, la destruction des feldspaths, la fabrication de la soude caustique par le procédé de Löwig, reposent sur des processus de même sorte, dans lesquels il y a toujours une séparation des bases amenée par l'action de l'eau.

Lorsque j'ai cherché à représenter l'hydraulite correspondant à la formule empirique $SiO^2\,2CaO$, je croyais que l'hydratation avait lieu en deux stades. Dans le premier on avait :

$$SiO\begin{cases} O.\ Ca \\ O.\ Ca \end{cases}O + H^2O = SiO\begin{cases} O.\ Ca.\ OH \\ O.\ Ca.\ OH \end{cases} \quad (A)$$

et dans le second, par suite de la séparation de chaux, on avait par suite d'un changement dans le caractère de la basicité :

$$SiO\begin{cases} O.\ Ca.\ OH \\ O.\ Ca.\ OH \end{cases} = SiO\begin{cases} O \\ O \end{cases}Ca + Ca(OH)^2 \quad (B)$$

D'après ce que je sais maintenant, la première expression (A) est au moins douteuse et il est vraisemblable que l'absorption de l'eau est liée à une séparation immédiate d'une molécule de chaux hydratée. De là provient la grande quantité de chaux libre dans les ciments dont la présence a été mise hors de doute par Ljamin.

L'eau agit sur ces combinaisons basiques, dont les acides n'ont plus qu'une faible manifestation de leur caractère acide, comme un acide et ce n'est pas sans raison que l'on peut considérer l'eau comme l'acide H — OH de l'hydroxyle. Que celle-ci appartienne au groupe des plus faibles et cela n'a rien qui puisse étonner que la réaction ne soit très lente et semble nulle à la fin de l'action. De là provient que les quantités d'eau trouvées sont un peu plus faibles que celles qui correspondent à la théorie, particulièrement quand l'hydrate est devenu très compact ou à consistance pierreuse.

Un coup d'œil sur l'équation de décomposition (B) nous montre maintenant que dans les produits de décomposition ne figure aucun hydrosilicate de calcium à la formation duquel on croit généralement jusqu'ici. La question se pose maintenant de savoir à quel corps est due la dureté.

Afin de me rendre compte de la manière dont se comportait le métasilicate, j'ai préparé par fusion du mélange $SiO^2 + CaO$ une masse blanche, rappelant le sucre par son aspect. Le silicate pulvérisé très fin a pris les quantités d'eau suivantes :

En 2 jours	0,08 %
» 7 »	0,15 »
» 30 »	0,07 »

Les nombres trouvés sont plus petits que les erreurs d'expérience. On peut voir par cela que ces corps sont inaltérables par l'eau. On a alors bien agité plusieurs fois 20 grammes de ce silicate avec 200 grammes d'eau, puis abandonné à lui-même ; le dépôt augmente au double ou au triple. Le dépôt montrait une certaine adhérence ; mais il se laissait facilement traverser par une baguette de verre. Les grains vitreux qui formaient la poudre ont disparu et ont pris l'aspect de flocons analogues à du fromage caillé. Ce corps possède donc un pouvoir qui provoque ce gonflement et l'expérience a montré que ce dernier devenait plus important par l'action de l'eau de chaux ou de baryte et des solutions d'alcalis caustiques.

Le durcissement que la poudre de silicate dicalcique manifeste est en conséquence à attribuer à ce fait que, par l'action de l'eau, du métasilicate de calcium prend naissance, gonfle et vient remplir les pores de la masse solide et humide en exerçant une pression. On ne peut pas négliger aussi la formation de l'hydrate de chaux qui par l'augmentation de volume qui en résulte contribue beaucoup au durcissement. Il y a donc une pression intérieure qui réunit les particules absolument comme le ferait une presse hydraulique qui, agissant à la surface, transformerait la masse humide poudreuse en un tout compact. Une dilatation de ce genre ne peut naturellement donner de durcissement que si la masse qui se dilate se trouve gênée dans son accroissement de volume. En opérant dans l'eau sous forme de bouillie la pression s'exerce alors dans toutes les directions et le tout ne montre plus que peu de cohésion.

L'hydrate $SiO^2.\ CaO + Ca(OH)^2$ provenant du métasilicate dicalcique devrait régulièrement renfermer 9,35 % d'eau, dans le cas où ma manière de voir serait juste en ce qui concerne la structure en méta du composé.

En admettant que l'hydraulite soit un corps de constitution ortho et que ce silicate forme le silicate actif, ce qui n'est pourtant pas le cas, on pourrait expliquer l'absorption de l'eau ainsi :

$$(C)\quad Si\begin{cases} O \\ O \end{cases}Ca \ \begin{cases} O \\ O \end{cases}Ca + 2\,H^2O = Si\begin{cases} O \\ O \end{cases}Ca \ \begin{cases} OH \\ OH \end{cases} + Ca(OH)^2$$

$$(D)\quad Si\begin{cases} O \\ O \end{cases}Ca \ \begin{cases} O \\ O \end{cases}Ca + 4\,H^2O = Si(OH)^4 + 2\,Ca(OH)^2$$

Il n'est pas facile de saisir pourquoi dans la première équation il n'y a départ que de la moitié de la chaux et la décomposition complète donnée par la deuxième équation contient en elle-même une grande objection, car l'acide orthosilicique est une substance soluble dans l'eau.

C'est au moyen des quantités d'eau d'hydratation qui sont contenues dans les hydrates que l'on pourra éclaircir la question. Le premier hydrate ayant la formule empirique $SiO^2 . 2CaO . 2H^2O$ devrait renfermer 17,27 % et le second hydrate $SiO^2 . 2CaO . 4H^2O$ 29,46 % d'eau.

Comme on le voit, la plus petite quantité d'eau correspond à un composé méta et mes recherches m'ont toujours conduit à trouver cette petite quantité.

Michaelis cherche dans les ciments Portland un silicate $CaO . SiO^2 . H^2O$ dont la composition correspond à la plombiérite et qu'il considère comme un dérivé de l'acide orthosilicique. Comme on le voit, la formation de ce corps n'est possible que lorsqu'une molécule de $SiO^2 . 2CaO$ réagit sur 2 molécules d'eau. Enfin le mélange obtenu devrait contenir, comme il est mentionné plus haut, 17,27 % d'eau d'hydratation, pendant qu'en fait on n'a pu trouver que la moitié de cette quantité. Je crois qu'il n'y a pas de meilleure réfutation des opinions qui ont trait à la formation d'un orthosilicate dans le ciment Portland et je considère la question pour toujours décidée.

Les teneurs en eau calculées des trois équations écrites plus haut 9,45 — 17,27 — 29,49 se tiennent assez loin les unes des autres pour que l'on puisse reconnaître nettement sans doute quelle est la constitution la plus acceptable (1).

D'après la température à laquelle sont soumises les substances réagissantes et la durée de l'action de la chaleur, on obtient deux sortes de combinaisons dont il peut résulter un mélange ; il y a donc à examiner quelle influence ce cas peut avoir sur la teneur en eau de l'hydrate qui prendra naissance.

Considérons en premier le cas extrême où l'action de la chaleur n'a pas été suffisante pour produire la combinaison de la chaux et de la silice, on aura alors finalement le mélange $SiO^2 + 2CaO$. Par l'action de l'eau, il se produira $SiO^2 + 2Ca(OH)^2$ qui doit renfermer 17,27 % d'eau d'hydratation ; c'est-à-dire juste autant qu'il en faut pour la formation de l'orthosilicate, représentée par l'équation (C). Il s'ensuit que par la combinaison incomplète de la chaux et de la silice, l'hydratation a comme limite 17,27 %.

Arrive-t-on enfin, par suite d'une durée insuffisante de l'opération et d'une température trop basse ou par une formation inverse complète, à la formation non d'un métasilicate basique, mais bien d'un orthosilicate inactif, il n'y aura pas d'hydratation.

Si l'hydrate de l'hydraulite $SiO^2 . 2CaO$ a une teneur inférieure à celle qui correspond au métasilicate basique (9,45 %), on devra conclure à un mélange d'ortho et de métasilicate. De la quantité d'eau trouvée dans plusieurs essais, on peut calculer quelle est la teneur du produit obtenu en substance active. Si P représente l'eau trouvée, la teneur en hydraulite sera donnée par :

$$H = \frac{100 P}{9,45}$$

Pour ce qui concerne la préparation du métasilicate dicalcique, j'ai employé plusieurs méthodes et étudié les produits obtenus afin de me rendre compte s'ils avaient la constitution méta.

Comme matériaux pour la préparation, on a employé au début du quartz et de la craie finement pulvérisés qui provenaient d'une fabrique de porcelaine. Dans un grand mortier de porcelaine on mélangeait 2 à 300 grammes de matière en opérant au sein de l'eau, puis la bouillie obtenue était coulée sur un support poreux qui absorbait l'eau et donnait une masse façonnable que l'on transformait en cônes. Après dessiccation on plaçait ce cône dans un creuset de terre réfractaire, garni d'une feuille de platine, et l'on chauffait dans un four de Seger pendant 9 heures au rouge blanc le plus élevé possible. Le cône chaud placé dans une capsule de fer, sans être arrosé d'eau, se brisait à l'exception de la pointe. La poudre ainsi obtenue était mêlée d'eau, il n'y avait ni échauffement, ni prise même au bout de plusieurs heures.

Afin de voir si une plus longue durée de la chauffe n'amènerait pas un meilleur résultat, la poudre obtenue fut mêlée avec de l'eau, moulée de nouveau sous forme de cône et chauffée encore une fois pendant 5 heures au rouge blanc. Le cône se brisa de nouveau en miettes qui avaient un aspect vitreux. La poudre montrait de très faibles propriétés hydrauliques et au bout d'un mois n'avait absorbé que 0,34 % d'eau.

La poudre provenant de l'émiettement de la masse fut moulée une troisième fois et placée cette fois dans un four de verrier pendant la période de l'affinage, donc au moment où le four était en pleine chaleur, dans l'espérance qu'ainsi on obtiendrait une température plus élevée. Le cône sorti du four fut arrosé d'eau rapidement, aussi vite que possible, afin d'éviter le retour à la modification inactive ; malgré cela la plus grande partie se pulvérisa. La poudre et les morceaux tamisés montraient de nouveau des propriétés hydrauliques très faibles et l'eau absorbée par l'hydratation était de 1,06 à 0,52.

Je cherchais alors la raison de la non-réussite et je l'attribuais à une température pas assez élevée et à une fusion insuffisante. J'employais alors le four de Deville, alimenté avec du charbon de cornue, et je pris pour faire le mélange de la silice obtenue artificiellement et du carbonate de calcium pur précipité, parce que le mélange de quartz et de craie ne me semblait pas assez fin.

Ce mélange introduit dans un creuset de magnésite de Spaeter fut chauffé une première fois au rouge blanc le plus vif, seulement pendant une heure, par suite de la détérioration d'une partie du four, ce qui obligea à interrompre l'opération. Le creuset fut retourné dans une capsule de fer, dans laquelle le cône incandescent tomba et où il fut arrosé d'eau aussitôt. Le résultat fut une masse dure, sèche, d'apparence de sucre, qui ne laissait apercevoir aucune trace d'un commencement de fusion.

La poudre de cette matière fut additionnée d'eau et moulée en une balle qui ne s'échauffait pas et qui fit prise en trois heures. Introduite dans l'eau, elle s'amollissait successivement ; cette fois encore la préparation de la modification hydraulique échoua.

Un mélange de même composition fut chauffé deux heures dans le four Deville, le creuset fut retiré

(1) *Tonindustrie Zeitung*, 1899, 786.

et le cône arrosé avec de l'eau. Malheureusement, la manœuvre du cône n'était pas assez rapide pour obtenir un refroidissement rapide, le cône se brisa encore une fois, mais il resta une quantité appréciable de débris. La poudre fut formée en balle en y ajoutant de l'eau, qui fit prise au bout de 3 heures et atteignit une grande dureté en un mois.

La teneur en eau était de 4,06 %, ce qui représentait une teneur en hydraulite de 42,9 % $\frac{4{,}06 \times 100}{9{,}45}$.
Dans cette expérience, une petite moitié du mélange avait donc la constitution méta. Comme le four Deville me faisait défaut, il ne me resta pas d'autre ressource que de recourir à des matières fusibles connues comme je l'avais déjà fait [1].

Vient-on à faire usage de ces fondants en faible quantité, les teneurs en eau d'hydratation trouvées s'écartent peu des valeurs calculées théoriquement. Il m'a été possible alors d'opérer à des températures moins élevées avec le four Seger, beaucoup plus commode que le précédent, pour obtenir un échauffement et un refroidissement rapides.

M Walther Feld de Linz sur le Rhin, qui s'intéressait particulièrement à mes premiers essais, me conseilla de remplacer la chaux par la baryte, parce que, même lorsqu'il est fortement basique, le silicate de baryte est encore facilement fusible.

Je composais mon mélange avec :

Silice	62,4 gr.
Carbonate de calcium précipité	200,0 »
Carbonate de baryum.	12,0 »

qui après fusion devait fournir 184 grammes de matière fusible renfermant 10 grammes de baryte, ce qui représentait une teneur de 5,4 % en BaO. Les quantités avaient été choisies de manière à donner un mélange de SiO^2. 2CaO et SiO^2. 2BaO.

La masse façonnée encore fut placée dans le four. Seger et chauffée aussi fortement que possible pendant 9 heures, ensuite on la retira et la jeta dans une capsule de fer. Elle n'avait pas d'apparence vitreuse ; on n'avait pas employé l'eau pour produire un refroidissement rapide, mais seulement l'air et le métal de la capsule, car je craignais d'après un résultat d'expériences récentes une hydratation de la masse barytique.

La matière obtenue était une masse sèche, ressemblant au sucre qui, pendant le refroidissement, se brisa. On ne remarquait aucun commencement de fusion. Une balle formée avec ce produit et de l'eau fit prise en deux heures et prit sous l'eau une dureté notable. L'absorption de l'eau suivit la marche suivante :

1 jour	0,21 %
2 »	0,51 »
7 »	2,03 »
30 »	4,83 »

Si je m'étais contenté de mes deux dernières expériences, je serais arrivé au même résultat que Rebuffat, c'est-à-dire j'aurais conclu qu'il se formait en partant du mélange (SiO^2 + 2CaO) un hydrate répondant à la formule 2(SiO^2 2CaO)H^2O dont la teneur en eau calculée était de 4,9 %.

D'après ma théorie la formation d'un pareil hydrate est absolument impossible ; il entre dans la réaction une quantité d'eau largement double qui amène une séparation de la moitié de la chaux à l'état d'hydrate. En fait j'avais déjà eu auparavant, à l'aide de l'acide borique, un silicate dicalcique qui prenait de 7,22 à 8,88 % d'eau [2].

J'ai donc récemment cherché à obtenir un pareil produit afin de m'assurer si la quantité d'eau trouvée autrefois ne reposait pas sur une erreur dans la préparation ou dans l'expérience. En répétant l'expérience je vis que l'on ne réussissait que très difficilement en employant 2,86 % de B^2O^3 à obtenir un produit vitreux. J'étais donc obligé d'augmenter un peu l'addition d'anhydride borique, et ce que je pouvais d'autant mieux que j'avais déjà étudié en attendant une combinaison de la forme B^2O^3 4CaO, correspondant au silicate dicalcique, qui fixait 2H^2O avec séparation de la moitié de la chaux.

Par cela même se trouve-t-on placé dans la situation pour calculer à combien devrait s'élever la teneur en eau d'hydratation de l'hydrate résultant du produit boracique obtenu par fusion. J'avais pris pour faire ce mélange.

0,09 »	60,4 gr.	
2 »	112,0 »	
1 molécule	6,2 »	ou 11 gr. de $B(OH)^3$

La teneur en B^2O^3 s'élève à 3,45 %.

Par suite de l'addition d'acide borique, le degré de saturation est $\frac{2}{1 + 0{,}09} = 1{,}83$ au lieu de deux primitivement ; une partie de la silice sera à l'état de SiO^2CaO et non plus de $SiO^2 2CaO$, le monosilicate n'étant pas apte à absorber de l'eau.

Avec 0,09 molécule de B^2O^3 on a 0,09 molécule de B^2O^3 4CaO. Leur formation prend 0,09 × 4CaO, soit 0,36 CaO ; il reste donc alors 1,64 CaO pour former des silicates mono et dicalciques. Un simple calcul donne qu'il se produit 0,64 (SiO^2 2CaO) et 0,32 (SiO^2CaO). On a donc :

			%
a)	0,09 ($B^2O^3$4 CaO)	26,17	14,65
b)	0,64 ($SiO^2$2 CaO)	111,02	62,15
c)	0,32 (SiO^2CaO)	41,44	23,20

(1) *Chem. Ind.*, 1898, 227. — (2) *Chem. Ind.* 1898, 227.

D'après mes expériences, 1 molécule de borate a besoin d'une molécule d'H^2O et le silicate monocalcique n'en absorbe aucune. Si cela était rigoureusement vrai qu'une molécule de silicate dicalcique s'emparait d'une molécule d'eau, la quantité d'hydratation totale serait :

$$a)\quad 0{,}09 \times 36 = 3{,}24 \text{ gr.} \qquad b)\quad 0{,}64 \times 18 = 11{,}52$$

dont le total donnerait 7,43 % de la masse totale hydratée.

Le mélange des trois matières effectué dans les rapports indiqués plus haut fut façonné en cône, et posé sur une plaque de platine et cuit au four Seger.

En 4 heures 1/2, pendant lesquelles le rouge avait duré 3 heures, le cône s'affaissait, puis formait un gâteau que l'on enlevait rapidement et immergeait dans l'eau jusqu'à ce que le rouge fût complètement disparu. La masse était alors vitreuse, semblable à de la porcelaine, bulleuse et facile à briser.

On forma avec la matière pulvérisée et de l'eau une balle (cette opération ne fut accompagnée d'aucun dégagement de chaleur) qui fit prise en 1 heure 1/2 et devint si dure que l'on pouvait sans crainte la frapper contre une table. Plusieurs échantillons absorbèrent :

1 jour	0,71 % d'eau
2 »	0,91 »
7 »	2,90 »
30 »	6,97 »

La différence entre le poids trouvé et la quantité d'eau d'hydratation calculée n'est que de 0,46 %, ce qui permet de confirmer qu'il ne faut qu'une molécule d'eau pour l'hydratation et que la combinaison hydraulique est bien un silicate dicalcique.

Je fis un nouveau mélange en lui ajoutant assez de chaux pour satisfaire à la fois à la formation du silicate dicalcique et du borate B^2O^3, 4CaO.

1,0 molécule	SiO^2	60,0 grammes	
2,0 »	CaO	112,0 »	(à l'état hydraté)
0,1 »	B^2O^3	7,0 »	ou 12,4 gr. $B(OH)^3$
0,4 »	CaO	22,4 »	

Ce mélange renfermait 3,46 % B^2O^3.

La masse travaillée comme précédemment fut maintenue 8 heures au rouge blanc et plongée ensuite dans l'eau ; il se produisit alors une explosion, preuve que la masse n'était pas vitreuse mais poreuse et terreuse. On forma une balle avec des petits fragments projetés çà et là, cette balle resta molle au bout de 12 heures. J'avais déjà remarqué à plusieurs reprises que l'acide borique introduit dans la fonte n'abaisse pas le point de fusion de l'hydraulite quand on ne descend pas en même temps le degré de saturation. La combinaison hydraulique B^2O^3 4CaO n'est pas vitreuse. J'essayais plus tard le spathfluor comme fondant et je fis pour satisfaire à :

$$2\,CaFl^2 + 2\,SiO^2 = SiFl^4 + SiO^2\ 2\,CaO$$

un mélange équimoléculaire de ces deux matières. J'en ajoutai, 0,5 mol. à 1 molécule de $SiO^2$2CaO. La masse fondit en 2 heures 1/2 avant que la température n'ait atteint son maximum. On refroidit rapidement le gâteau ainsi obtenu par immersion dans l'eau ; à la sortie du liquide il se brisa et tomba en poussière. Le produit n'avait aucune propriété hydraulique, il lui manquait d'avoir subi la température suffisamment élevée pour passer de la constitution ortho en méta.

Sur le prétendu silicate tricalcique.

On admet presque généralement que dans le ciment de Portland la silice existe à l'état de combinaison tricalcique, se basant pour cela sur ce que la quantité de chaux est trop élevée pour former un silicate dicalcique.

Tandis que certains auteurs disent qu'il est possible de fondre le mélange $SiO^2 + 3CaO$ ou d'obtenir avec lui un hydraulite, d'autres soutiennent juste le contraire. Le point le plus digne de remarque de la question, que personne n'a fait ressortir dans la controverse même d'un mot, réside dans les rapports du mélange et la valence de l'acide orthosilicique. Il n'y a point de silice hexavalente, aussi, avec les rapports précédents, il doit rester une molécule de chaux libre.

Le Chatelier dit qu'on ne peut obtenir de trisilicate par simple fusion des éléments et que par extinction de la masse on peut reconnaître la présence de chaux libre. Je crois que ceci devrait suffire pour que cette combinaison supposée ne soit plus citée à propos des mélanges hydrauliques. Mais le Chatelier signale plus loin qu'il a obtenu ce même corps par un chemin détourné en fondant ensemble le mélange ($SiO^2 + 2CaO$) avec un excès de chlorure de calcium ; il se forme alors SiO^2 2CaO. $CaCl^2$ qui au contact de la vapeur d'eau, à la température où se dissocie l'hydrate de chaux, se décompose suivant l'équation :

$$SiO^2.\ 2\,CaO.\ CaCl^2 + H^2O = SiO^2\ 3\,CaO + 2\,HCl$$

Il dit plus loin : quand on mêle la poudre de cette masse avec de l'eau et qu'on la maintient dans l'eau chaude pendant 8 jours, elle devient aussi dure que du ciment, sans gonflement, ce qui est une preuve qu'elle ne contient pas de chaux libre.

Je crois que cette preuve ne montre pas suffisamment qu'il n'y a qu'un seul corps quand par sa composition la matière se trouve en opposition avec la loi des valences (1). Le Chatelier pense que ce silicate est le constituant auquel il faut attribuer les qualités techniques du produit. Mêlé avec de l'eau, la réaction se passerait suivant :

$$SiO^2.\ 3\,CaO + Aq = SiO^2.\ CaO\ 2{,}5\,H^2O + 2\,Ca(OH)^2$$

(1) Le borate B^2O^3, 4CaO de l'auteur est dans le même cas si l'on veut critiquer. (N. d. T.)

Rebuffat, qui lui aussi n'a pu arriver à fondre ce mélange, quoique le creuset de platine employé à cet effet montrât des traces d'un commencement de fusion, considère aussi le silicate tricalcique comme un élément particulièrement actif, quoiqu'il n'ait entrepris aucune recherche sur la solidification de cette substance. A son point de vue l'hydratation de cette substance se produirait dans ce sens :

$$2(SiO^2.\ 3\,CaO) + 3\,H^2O = 2(SiO^2.\ 2\,CaO)H^2O + 2\,Ca(OH)^2$$

Je n'ai pu me décider pendant longtemps à entreprendre une série de recherches sur ce mélange tricalcique parce que la non-existence d'une combinaison tricalcique était basée sur des considérations théoriques fondamentales. A la fin presque de mon travail j'ai chauffé pendant 10 heures un semblable mélange au four Seger et le produit cuit, qui semblait concrété, s'est pulvérisé pendant le refroidissement à l'air. Uue deuxième cuisson donna un semblable résultat.

La poudre mise en balle ne s'échauffait pas et faisait prise après plusieurs heures mais elle conservait encore sa mollesse jusqu'à un certain point. Au bout de 24 heures la solidification était suffisante, mais il n'était pas difficile de reconnaître que cela était dû à de l'hydrate de chaux et lorsque la masse était plongée dans l'eau, elle se délayait en formant une boue.

Si le produit de la cuisson n'était qu'un mélange d'orthosilicate dicalcique et de chaux, cette dernière matière seule s'hydraterait et formerait un mélange qui contiendrait 7,3 °/₀ d'eau d'hydratation. Si par la calcination il y avait formation d'une certaine quantité de métasilicate dicalcique actif, la quantité d'eau d'hydratation serait un peu plus élevée. Il n'est pas démontré que dans des conditions particulièrement favorables l'ortho-silicate soit transformé totalement en sa modification hydraulique, ce qui entraînerait une hydratation des deux constituants avec absorption de $2H^2O$. Dans ce cas, le mélange hydraté renfermerait 13,61 °/₀ d'eau d'hydratation.

Quatre éprouvettes du mélange cuit d'environ 2 grammes furent traitées par l'eau et l'on trouva :

Après 1 jour	. . . .	6,76 °/₀ d'eau
» 2 »	. . . .	7,35 »
» 7 »	. . . .	8,38 »
» 30 »	. . . .	10,41 »

La quantité d'eau maxima était de 10,41, elle représente un mélange de chaux, ortho et méta-silicate dicalciques.

Pour la production d'un silicate tricalcique on peut arguer de ce fait que le mélange ne s'échauffe pas avec l'eau. Ce fait apparent a son explication dans la cuisson de la chaux (chaux morte) qui donne ce résultat, en présence de la silice et de la chaux.

Le métasilicate de calcium et de baryum $SiO^2CaO.BaO$.

La préparation de cet hydraulite fut amenée par le désir d'avoir un silicate ayant des propriétés hydrauliques et ayant une constitution comparable à celle du silicate dicalcique, qui serait très voisin de lui et qui ne posséderait pas la propriété désastreuse de revenir à l'état ortho et de se briser en poussière tout en étant apte à servir à des déterminations d'eau d'hydratation. Une question se pose de savoir si les deux bases forment un hydraulite chacune de leur côté ou si toutes deux ensemble elles constituent une combinaison répondant à : $SiO\begin{matrix}\diagup O.\ Ba \diagdown \\ \diagdown O.\ Ca \diagup\end{matrix}O$. Dans les deux cas, il y aurait une séparation et une extinction partielles de la baryte comme dans le cas de la chaux qui s'hydrate et s'éteint avec facilité.

Par l'hydratation de la combinaison double il se produisait en même temps que de l'hydrate de baryte du métasilicate monocalcique ; avec un mélange de $SiO^2\ 2CaO$ et $SiO^2\ 2BaO$ il se produisait en outre du métasilicate de calcium, un métasilicate de baryum décomposable par l'eau à la longue, ce qui devrait amener une augmentation de l'eau d'hydratation.

Pour répondre à ces questions on a préparé un mélange de 1 molécule SiO^2, 1 molécule CaO et 1 molécule $BaCO^3$, que l'on a chauffé au four Seger à la température du rouge blanc le plus élevé. On eut une matière concrétée, dure, sonore, ayant un aspect cristallin et qui ne se délita pas à l'air.

Des balles faites avec sa poussière firent prise en des temps différents de 1 à 5 heures, mais en une nuit elles prirent toutes une durée élevée surprenante.

Après être restées plusieurs mois dans l'eau elles devinrent dures et n'abandonnèrent aucun cristal de baryte. Plusieurs éprouvettes absorbèrent :

Après 1 jour	. . . .	1,15 °/₀ d'eau
» 2 »	. . . .	1,87 »
» 7 »	. . . .	3,19 »
» 30 »	. . . .	6,56 »

Si l'hydraulite forme une combinaison ne contenant qu'une seul base, on doit avoir une hydratation dans ce sens :

$$SiO\begin{matrix}\diagup O.\ Ba \diagdown \\ \diagdown O.\ Ca \diagup\end{matrix}O + H^2O = SiO\begin{matrix}\diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup\end{matrix}Ca + Ba(OH)^2$$

L'hydrate obtenu contient 6,55 °/₀ d'eau, et cela concorde comme l'on voit avec les données de l'expérience, car en fait une seule molécule d'eau entre en réaction et par là il y a par contre une base pour l'hypothèse que l'hydratation du métasilicate dicalcique nécessite une molécule d'eau. En outre il est très vraisemblable que l'hydraulite n'est pas un mélange, parce que la teneur en eau est remarquablement élevée.

On détermina par calcination la teneur en eau des balles solidifiées et on ne trouva que 2,82 °/₀. La non concordance des deux déterminations d'eau a montré que l'hydrate de baryte s'est séparé en partie

en se dissolvant et que l'hydratation des balles très dures s'est faite lentement dans le noyau. De semblables différences m'avaient découragé jusqu'au moment où enfin je reconnus la vraie cause, impénétrable pour le moment, du durcissement extraordinaire d'éprouvettes de grosse épaisseur. J'employai depuis cela des petites éprouvettes d'environ 2 grammes. Pour les hydraulites comme ceux qui sont en cause, qui ont des constituants solubles basiques, il m'a semblé plus sûr de déterminer l'hydratation par l'augmentation de poids parce que dans l'immersion dans l'eau il y a toujours un peu de base perdue.

La dessiccation des produits barytifères prend parfois de deux à trois mois parce que l'hydrate de baryte qui se sépare ne perd son eau de cristallisation que très difficilement sur l'acide sulfurique.

Métasilicate dibarytique SiO^2BaO.

Les hydrates de chaux et de baryte ont une solubilité très différente, aussi m'a-t-il paru très important de préparer le métasilicate dibarytique et d'étudier la matière dont il se comporte avec l'eau. Tandis que la chaux qui se sépare reste presque entièrement par suite de faible solubilité, la baryte sera facilement éliminée d'un produit solidifié quand il y a séparation de base, comme cela a été mis en doute par certains auteurs. Si l'on arrive à prouver qu'avec cet hydraulite il y a de la baryte qui s'en va en dissolution par l'hydratation, on aura montré qu'il y avait séparation et cela permettra de conclure par analogie sur le processus d'hydratation des composés calcaires.

Comme s'il se produisait, par l'action de l'eau sur le métasilicate dibarytique, de l'hydrate de baryte et du silicate monobarytique SiO^2BaO, il serait important avant tout de connaître les propriétés de ce dernier composé. J'ai préparé par calcination d'un mélange de 1 molécule de carbonate de baryum et 1 molécule de silice le corps en question et obtenu une masse fondue d'aspect porcelanique. Pulvérisée, recouverte d'eau et remuée de temps en temps, la masse n'augmentait pas de volume, il se produisait plutôt le contraire. L'eau prit au bout de quelque temps une réaction fortement alcaline, ce qui prouvait que la combinaison monobasique était attaquée avec mise en liberté de baryte.

Ce phénomène se relie étroitement avec la décomposition des verres, dont la résistance à l'action de l'eau est d'autant plus grande, toutes choses égales d'ailleurs, que ses constituants basiques sont moins solubles dans l'eau. Après peu d'eau on n'a qu'une faible décomposition car 4 éprouvettes recouvertes de petites quantités d'eau ont donné :

Après	1 jour	0,4 % d'eau
»	2 »	0,3 »
»	7 »	0,3 »
»	30 »	0,5 »

En employant beaucoup d'eau, l'action de la masse se fait sentir et des quantités importantes de baryte sont entraînées vraisemblablement par suite de la formation de combinaisons acides stables. Pour obtenir un hydraulite un mélange de 1 molécule de silice et 2 molécules de carbonate de baryum fut chauffé au four Seger pendant 8 heures jusqu'au rouge blanc ; à mon étonnement on n'eut pas une masse ayant un commencement de vitrification quoique la baryte ait la propriété d'abaisser le point de fusion des silicates. Je rechauffais la masse déjà chauffée une fois sans avoir un meilleur résultat. Le produit était d'apparence terreuse, ne se brisait pas par le refroidissement et se laissait facilement briser avec les doigts.

Cette matière pulvérisée, mêlée d'eau et façonnée en balle, prenait de la dureté. Après un séjour de plusieurs mois sous l'eau, les balles se recouvraient d'une croûte tendre qui se laissait enlever au couteau. Le noyau était dur parce qu'il n'avait pas pu subir l'action du liquide. On trouvait au fond du verre, où avait séjourné l'échantillon un dépôt cristallin d'hydrate de baryte.

Si l'hydratisation de l'hydraulite barytique se faisait suivant l'équation :

$$SiO\left\langle\begin{matrix}O.\,Ba\\O.\,Ba\end{matrix}\right\rangle O + H^2O = SiO\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle Ba + Ba(OH)^2$$

c'est-à-dire en se comportant d'une manière analogue aux produits dicalciques, on devrait avoir dans le mélange 4,67 % d'eau. Voici les nombres obtenus dans une série d'essais à des intervalles de temps différents.

Après	1 jour	4,12 % d'eau
»	2 »	4,59 »
»	7 »	6,37 »
»	30 »	6,90 »

On voit de suite à l'inspection de ces nombres que l'absorption d'eau est plus importante que dans les combinaisons calcaires correspondantes. Le noyau d'une balle ayant séjourné un mois dans l'eau contenait 6,31 % d'eau d'hydratation.

Dans les deux cas il y a une teneur en eau plus grande que celle qui correspond à la théorie d'où l'on déduit que l'élimination de la baryte par l'eau ne s'arrête pas à la formation de $BaOSiO^2$ mais que par une action ultérieure de l'eau, des combinaisons hydratées de la baryte prennent naissance en formant des silicates acides. Dans le cas où 2 molécules de SiO^2. $2BaO$ réagissent sur 4 molécules d'eau on a :

$$2\,SiO\left\langle\begin{matrix}O.\,Ba\\O.\,Ba\end{matrix}\right\rangle O + 4\,H^2O = \begin{matrix}SiO\left\langle\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}\right.\\ \\SiO\left\langle\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\right.\end{matrix}\!\!\!\!\rangle Ba + 3\,Ba(OH)^2$$

Ce mélange devrait contenir régulièrement 8,01 % d'eau, un nombre qui n'a pas été obtenu dans les expériences mentionnées plus haut. Cette destruction va d'ailleurs plus loin car j'ai trouvé dans une expérience toute récente d'hydratation, ayant duré environ un mois, une teneur en eau de 8,33 %, teneur qui s'approche beaucoup du nombre théorique.

Dans une autre série d'expériences on a pris 2 grammes d'hydraulite barytique pour un essai et 1 gramme pour un autre essai, puis on les a introduit dans un vase jaugé de 100 centimètres cubes et après avoir versé de l'eau jusqu'au trait de jauge, on a agité le liquide afin de faciliter l'entraînement de la baryte, après des repos de plusieurs heures.

Au bout d'une semaine, la solution contenue dans l'une des fioles a été filtrée et une partie aliquote, mesurée, a été titrée à l'acide chlorhydrique. On en déduisit que l'hydraulite avait abandonné à l'eau 26,8 % de baryte. Au bout de deux semaines on constata dans une autre fiole que l'entraînement s'élevait à 38 %. La quantité théorique de baryte dans la combinaison $SiO^2 2BaO$ est de 83,55 %, au bout de deux semaines il y a donc 4,5 % de la quantité totale de baryte qui sont passés dans la solution.

Dans ces expériences, il se forma au fond des vases un dépôt de fines aiguilles cristallines que je considérai au début comme de l'hydrate de baryte, mais cela n'était pas possible car avec la grande quantité d'eau en présence, il ne pouvait y avoir dépôt d'hydrate de baryte, d'autant plus que ces cristaux ne voulaient plus se dissoudre quand on introduisait de l'eau chaude dans la fiole. Je pense que ces cristaux, que j'ai déjà observés dans une autre préparation où entrait la baryte, sont constitués par un silicate acide de baryum, par lequel se produit le durcissement comme dans le cas du gypse, car d'après mes expériences, le silicate SiO^2BaO n'a aucun pouvoir. Il ne m'a pas été possible jusqu'ici de poursuivre l'étude de ce corps.

Métasilicate dimagnésique $SiO^2 2MgO$.

J'ai employé dans la préparation de cet hydraulite la magnésie provenant de la calcination du sulfate. Un mélange de 1 molécule de silice et 2 molécules de magnésie agité avec de l'eau et amené à l'état de bouillie se solidifia au bout d'un quart d'heure par suite de l'hydratation du dernier de ces corps. Un cô e fait avec cette masse fut chauffé au blanc pendant 8 heures et donna une masse très compacte d'aspent terreux.

Une balle de cette matière faisait prise en deux heures ; au bout d'une nuit elle pouvait résister quand on la frappait contre une table.

Au bout de deux mois elle acquérait dans l'eau une dureté modérée, elle se laissait encore facilement entamer par l'ongle.

Pour aider l'hydratation je laissai pendant une semaine une balle dans l'eau chaude ; les bord devinrent durs mais l'intérieur garda la consistance de la craie.

Si la marche de l'hydratation a lieu comme dans les combinaisons calciques correspondantes on a :

$$SiO\begin{cases} O.\,Mg \\ O.\,Mg \end{cases}O + H^2O = SiO\begin{cases} O \\ O \end{cases}Mg + Mg(OH)^2$$

le mélange devra renfermer 11,36 % d'eau d'hydratation.

Au lieu de cela on trouva dans une balle seulement 3,31 % ; ce qui était une preuve que l'absorption de l'eau n'avait lieu que faiblement.

Ce n'est probablement pas cette combinaison qui est contenue dans le ciment Portland mais vraisemblablement un hydraulite calcaire et magnésien :

$$SiO\begin{cases} O.\,Ca \\ O.\,Mg \end{cases}O$$

Par l'hydratation des verres et des silicates, ainsi qu'il résulte de l'expérience, c'est toujours le composé basique le plus hydratable et le plus soluble qui est entraîné, on aura donc à la suite de l'action de l'eau sur une semblable combinaison un mélange de SiO^2 MgO et de $Ca(OH)^2$. Si c'est vraiment le cas on doit penser que l'hydratation d'un pareil mélange ne doit pas avoir lieu aussi difficilement et aussi lentement qu'avec les combinaisons purement magnésiennes. J'ai établi tardivement et péniblement les différences auxquelles on devait s'attendre entre les deux hydraulites ; il aurait été meilleur de préparer la combinaison mixte au lieu des combinaisons magnésiennes, et de l'étudier parce qu'il y a là un intérêt d'une importance pratique. La magnésie est connue comme un constituant dont il faut redouter la présence dans les ciments car elle amène des perturbations par suite de son hydratation tardive. D'après des considérations antérieures, il n'est pas rigoureux de considérer la magnésie comme constituant d'un hydraulite mixte, car ce n'est pas elle mais la chaux qui s'hydrate. Autrement dit, on peut affirmer que dès que les ciments renferment de la chaux et de la magnésie libre, il y a à craindre des troubles. Ce n'est donc pas très vraisemblablement la magnésie combinée mais la magnésie libre à qui sont imputables les phénomènes.

Métaborate tétracalcique, $B^2O^3.4CaO$.

J'ai montré, dans une publication récente en collaboration avec Lobster (1), que j'obtenais un hydraulite avec le mélange de 1 molécule B^2O^3 et 4 molécules de CaO. Depuis j'ai recherché si l'on ne pouvait pas préparer un hydraulite avec le mélange $B^2O^3 + 2CaO$ et j'ai, comme d'habitude, chauffé le mélange

(1) *Chem. Ind.*, 1898, 231.

jusqu'au rouge blanc au four Seger ; la masse a subi une fusion partielle et a donné une masse vitreuse laiteuse. La poudre, mêlée d'eau et façonnée en balle, ne s'est pas échauffée ; elle est restée deux mois sous une cloche de verre et elle a pris de la cohésion quand on l'a mise en contact avec l'eau. La rupture de la balle en miettes qui eut lieu rapidement ne me permit pas de vérifier ce que j'attendais. La combinaison B^2O^3CaO que j'ai préparée et étudiée fut trouvée indifférente comme la précédente. Comme ces expériences ne donnaient aucun résultat favorable j'ai recommencé la préparation de B^2O^34CaO, qui est actif ; j'avais vu dans mes précédentes expériences que le produit ne prenait contre mon attente qu'une dureté modérée et qu'il ne fixait au lieu de la quantité espérée 10,9 °/₀ que 6,8 °/₀ seulement d'eau.

Le mélange fut fait ainsi : 4 molécules de chaux éteinte furent additionnées de 2 molécules de $B(OH)^3$ pulvérisé, on fit une bouillie du tout que l'on agita. Quoique le borate de chaux soit un corps insoluble, la masse s'épaissit suffisamment pour devenir façonnable, de sorte qu'il n'y eut aucune perte d'acide borique par l'eau. La masse façonnée en cône fut cuite comme d'habitude, pendant 8 heures ; elle ne donna contre mon attente qu'une masse concrétée mais non fondue.

On laissa de côté le refroidissement rapide car il n'y avait pas à tenir compte de l'isomérie dans cet hydraulite. La poudre de cette matière fut façonnée en balle, elle s'échauffa d'une manière frappante, fit prise et acquit en une heure une solidité inaccoutumée. Plongée dans l'eau, la masse ne prit pas au bout de deux mois la dureté à laquelle on aurait pu s'attendre d'après les réactions du début, car la balle se laissa couper au couteau plus facilement que le métasilicate dicalcique. L'absorption de l'eau fut rapide comme on peut s'en rendre compte avec les chiffres suivants :

Après 1 jour.	14,0 °/₀ d'eau
» 2 »	13,9 »
» 7 »	14,2 »
» 30 »	14,6 »

D'après ma théorie, l'hydratation doit se produire suivant :

$$O\left\langle\begin{matrix} B\left\langle\begin{matrix}O.\,Ca\\ O.\,Ca\end{matrix}\right\rangle O \\[1em] B\left\langle\begin{matrix}O.\,Ca\\ O.\,Ca\end{matrix}\right\rangle O\end{matrix}\right. + 2H^2O = O\left\langle\begin{matrix} B\left\langle\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\right\rangle Ca \\[1em] B\left\langle\begin{matrix}O\\ O\end{matrix}\right\rangle Ca\end{matrix}\right. + 2Ca(OH)^2$$

A cette équation doit correspondre une teneur de 10,91 °/₀ d'eau qui provient comme dans le cas du silicate dicalcique de l'eau prise par l'hydrate de chaux. La teneur en eau que je trouvai dans mes essais était remarquablement élevée, elle était inexplicable au début jusqu'à ce que je me décide à analyser le produit en question et, à mon grand étonnement, je trouvai que sa composition s'écartait de celle déduite des quantités de matières introduites ; ainsi on avait :

	Calculé	Trouvé
B^2O^3	23,8	17,0
CaO	76,2	83,0

Il découle de ceci qu'à haute température, il y a eu une volatilisation partielle de l'acide borique combiné. L'acide borique n'est donc pas un acide assez résistant et ses sels se dissocient à une température élevée. Le borax même dans ces conditions perd de son poids d'une manière notable. Pour ces raisons, il est hors de possibilité de préparer des hydraulites boraciques de composition déterminée parce que l'on ne sait pas à combien peut s'élever la perte en acide borique. Néanmoins on peut déterminer la quantité d'eau d'hydratation que B^2O^34CaO prend ; ceci peut se calculer d'après les résultats de l'analyse stœchiométrique. On a :

71,4 °/₀ de B^2O^3, 4 CaO et 28,6 °/₀ de CaO

Avec l'hypothèse que 1 molécule de ce borate se combine à $2H^2O$, les deux constituants prendront 8,74 + 9,19 soit 17,93 °/₀ d'eau et formeront un mélange d'hydrates dont le poids sera 100 + 17,93 = 117,93. Par le calcul on trouvera que la quantité d'eau °/₀ sera de 15,2.

Dans les expériences précédentes on a trouvé 14,6 °/₀, c'est-à-dire un nombre qui s'approche assez du nombre théorique. On a ainsi la preuve que la réaction de l'eau sur l'hydraulite boracique marche dans le sens de l'équation indiquée plus haut et que dans cette circonstance il y a analogie entre les combinaisons hydrauliques de l'acide silicique et de l'acide borique.

La question se pose de nouveau de savoir sur quoi repose le durcissement de l'hydraulite boracique et mes expériences ont montré qu'il y a une action à attribuer à B^2O^3. 2CaO comme au métasilicate de calcium et qu'elle n'est pas apte à déterminer une fixation d'eau ultérieure. Le durcissement se trouve ramené par analogie à un phénomène de séparation du métaborate dicalcique formé.

La dureté moyenne que prend cet hydraulite paraît quelque peu surprenante. Ceci trouve son explication dans ce fait que ce corps renferme une quantité notable de chaux vive et aussi dans ce que la combinaison pure est la plus riche en chaux de tous les hydraulites. Le corps anhydre ne renferme pas moins de 76,1 °/₀ de CaO et le produit obtenu après solidification contient 44,8 °/₀ de chaux hydratée tandis que dans le métasilicate dicalcique il n'y a que 38,8 °/₀ de cet hydrate.

Aluminate dicalcique $Al^2O^3.2CaO$.

J'ai constaté il y a quelque temps que l'alumine fondue avec un grand excès de carbonate de potasse ne donnait pas un aluminate saturé, mais une combinaison renfermant une seule molécule de potasse ; l'équation suivante donne le processus de la réaction :

$$Al^2O^3 + nK^2CO^3 = Al^2O^2\begin{cases} OK \\ OK \end{cases} + (n-1)\,K^2CO^3 + CO^2$$

Cette combinaison serait alors un dérivé du monohydrate d'alumine $Al^2O^3H^2O$ et non du trihydrate, le monohydrate $Al^2O^2(OH)^2$ étant un pyroacide constitué d'une manière analogue à l'acide métasilicique.

En partant de cette base je croyais pouvoir déduire que la combinaison hydraulique Al^2O^3, 2CaO devait avoir une constitution semblable à l'hydraulite silicaté et qu'on devait le représenter par la formule (1) et non par le schéma (2).

(1) $Al^2O^2\begin{cases} O.\,Ca \\ O.\,Ca \end{cases}O$ (2) $Al^2O\begin{cases} O \\ O \end{cases}Ca \quad \begin{cases} O \\ O \end{cases}Ca$

Les aluminates de chaux : $Al^2O^3.CaO$, $Al^2O^3.2CaO$ et $Al^2O^3.3CaO$ ont déjà été l'objet d'études de la part de nombreux expérimentateurs entre autres : Sefström, Aug. Winkler, Michaelis (1), Spencer, Newberry (2) et Rebuffat (3). D'après leurs résultats il semble que si jamais on arrivait à fondre le mélange $Al^2O^3 + 3CaO$, le produit obtenu devrait se réduire en poussière dans l'eau. Les données que l'on possède sur les deux autres combinaisons ne sont pas toujours à l'avantage de celles-ci, cependant la plupart des observateurs reconnaissent que dans certaines conditions les aluminates calcaires peuvent être de puissants hydraulites. Je me suis limité seulement à la préparation et à l'étude des deux derniers aluminates et avant tout j'ai préparé l'aluminate dicalcique.

Dans ce but j'ai fait une bouillie de 1 molécule d'alumine et de 2 molécules de chaux vive, le mélange ainsi obtenu a été ensuite desséché jusqu'à ce qu'il ait pris de la consistance et de cette masse on a façonné un cône. Il m'est arrivé seulement deux fois de pousser assez haut le four Seger pour avoir une masse porcelanique. La matière ne montrait aucune tendance à se briser pendant le refroidissement.

L'hydratation de cet aluminate se fait particulièrement vite, comme le montrent les chiffres déduits de trois essais :

Après 1 jour	21,47 °/₀ d'eau
» 2 »	23,67 »
» 7 »	26,04 »

Une balle faite avec la masse pulvérisée et de l'eau durcissait en 2 à 3 minutes ; elle s'échauffait d'une manière notable et après trois mois de séjour dans l'eau elle avait acquis une énorme dureté. La teneur en eau d'hydratation s'élevait à 25,58 °/₀. Cette teneur en eau considérable m'amena à de nouvelles recherches.

Un deuxième mélange fut préparé comme précédemment et le produit cuit fut traité par l'eau en quatre portions. L'eau d'hydratation s'élevait à :

Après 1 jour	12,43 °/₀ d'eau
» 2 »	18,47 »
» 3 »	21,67 »
» 30 »	24,93 »

Une des balles obtenues avec ce mélange qui était restée deux mois dans l'eau contenait seulement 22 °/₀ d'eau d'hydratation. Cette faible teneur est attribuable à un calcul portant sur une hydratation incomplète de l'intérieur par suite de la formation de couches devenues extérieurement peu perméables.

On peut tirer de la teneur maxima en eau d'hydratation que l'absorption de l'eau par l'aluminate dicalcique a lieu d'après l'équation :

$$Al^2O^3.\,2\,CaO + 4\,H^2O = Al^2O(OH)^4 + 2\,Ca(OH)^2$$

et qu'alors toute la chaux et toute l'alumine sont hydratées. Ma manière de voir primitive ne s'est pas confirmée car ce n'est point une réaction dérivée du monohydrate mais du dihydrate qui a eu lieu, $3H^2O$ seulement devaient entrer en réaction et seul le monohydrate aurait pris naissance. Dans ces conditions il se dégage donc qu'il n'y a aucune analogie entre l'acide silicique et l'alumine, comme je l'avais pensé au début.

De l'équation précédente on déduit que la teneur en eau d'hydratation du mélange obtenu est de 25,17 °/₀, nombre qui concorde assez bien avec ceux donnés par les essais.

La cause du durcissement si important est à chercher dans le changement de volume, connu depuis longtemps, des hydrates d'alumine ; cette variation était assez importante pour qu'un verre de montre

(1) Feichtinger. — Die chemische Technologie der Mörtelmaterialien, 211.
(2) *Journ. of. Soc. Chem. Ind.*, 1897, 887.
(3) Studii sulla constituzione dei cementi hydraulici, *Gaz. Chim. Ital.* 1898.

recouvert de 2 grammes d'aluminate se brise par le durcissement. Le départ complet de la chaux trouve son explication quand on considère la faible acidité de l'alumine.

Après qu'il m'arriva de faire une fusion du métasilicate dicalcique avec une addition d'acide borique et comme je ne pouvais amener l'aluminate dicalcique que très difficilement à l'agglomération, je cherchai par une addition d'acide borique à amener à fusion cette combinaison. Dans ce but je pris :

1 molécule d'alumine trihydratée			156,2
2 » de chaux			112,2
0,11 » d'anhydre borique		ou	12,4 d'acide borique

Par suite de l'addition d'acide borique, le mélange n'avait plus le degré de saturation 2, mais son degré de saturation descendait à $\frac{2}{1 + 0{,}11} = 1{,}80$; la teneur en acide borique arrivait à 3,47 %. Le cône fait avec le mélange s'était affaissé après quatre heures de chauffe en plein du four Seger ; il fut enlevé et refroidi à l'air. Il parut compact comme de la porcelaine ; sa coloration était jaune probablement par suite d'acide titanique dans l'alumine. La poudre façonnée en balle avec de l'eau fit prise en 1/4 d'heure et devint dure comme de la pierre en une heure On laissa 2 grammes de matière dans un verre de montre avec de l'eau pendant 24 jours ; il se forma un hydrate avec 21,9 % d'eau.

On peut facilement calculer à quelles combinaisons la masse fondue correspondait et combien d'eau elle devait contenir ou prendre, quand des expériences plus récentes ont apporté des quantités d'eau rigoureuses.

Les 0,11 molécules de B^2O^3 correspondent à 0,11 2, c'est-à-dire à 0,22 de CaO ; il reste donc 2 — 0,22 = 1,78 CaO qui peut donner avec l'alumine deux combinaisons à 1 et 2 molécules. Il est facile de calculer leur rapport, soient x et y les deux quantités d'alumine, on peut écrire :

$$2x + y = 1{,}78 \text{ CaO} \qquad x + y = 1 \text{ Al}^2\text{O}^3$$

d'où $x = 0{,}78$ et $y = 0{,}22$.

La masse fondue contiendra donc :

0,11 (B^2O^3. 2 CaO) qui ne prend pas d'eau		
0,78 (Al^2O^3. 2 CaO) auquel correspond	0,78 × 72 =	56,16 H^2O
0,22 (Al^2O^3. CaO) » »	0,22 × 36 =	7,92 »
		64,08 H^2O

Le poids moléculaire de ces trois combinaisons s'élève à 221,9 ; l'hydrate formé pèse alors 221,9 + 64,08 = 285,98, d'où on tire la teneur en eau % $\frac{64{,}08 \times 100}{285{,}98} = 22{,}4$.

Comme on voit, la quantité théorique d'eau a concordé très bien avec celle que l'on a trouvée, donc on a la preuve à nouveau que 1 molécule de Al^2O^3. 2CaO nécessite $4H^2O$. Pour le calcul on n'a pas considéré B^2O^3 comme combiné dans B^2O^34CaO mais dans B^2O^32CaO.

Aluminate monocalcique Al^2O^3CaO.

Comme toute la chaux de l'aluminate dicalcique se sépare par l'hydratation on doit avoir également une séparation de la chaux avec l'aluminate monocalcique, c'est-à-dire que cette combinaison devra être un hydraulite. La justesse de cette prévision a été vérifiée par les expériences d'expérimentateurs déjà connus. J'ai obtenu cette combinaison en chauffant pendant 8 heures un mélange d'alumine hydratée et de carbonate de chaux dans le rapport moléculaire 1 : 1 ; la masse avait l'aspect du feldspath fondu.

Voici les résultats de l'hydratation de la masse pulvérisée :

Après 1 jour	16,84 % d'eau
» 2 »	18,10 »
» 7 »	19,72 »

Une balle formée avec cette poudre et de l'eau faisait prise en 2 minutes et devenait en une nuit remarquablement dure. Après trois mois de séjour dans l'eau elle avait pris à la lettre la dureté de la pierre de sorte qu'on ne pouvait plus l'entamer que très difficilement avec la lame d'un couteau. La teneur en eau d'hydratation s'élevait pour cette balle à 19,87 %.

J'ai repréparé cette combinaison une seconde fois et j'ai refait une balle, qui, au bout de deux mois de séjour dans l'eau, n'avait absorbé au lieu de 19,87 % précédemment trouvé, que 14,04 % d'eau ; à nouveau ce résultat était la suite d'une hydratation insuffisante de l'intérieur à cause de l'imperméabilité de la surface.

Quand on considère la quantité d'eau maxima pour le processus de l'hydratation, on est amené à l'équation suivante :

$$\text{Al}^2\text{O}^2\langle{}^{\text{O}}_{\text{O}}\rangle\text{Ca} + 2\,\text{H}^2\text{O} = \text{Al}^2\text{O}^2\langle{}^{\text{OH}}_{\text{OH}} + \text{Ca(OH)}^2$$

La teneur en eau calculée correspondante pour ce mélange est de 18,53 %, un nombre qui s'éloigne peu des données fournies par les deux essais précédents.

La grande dureté que cet hydraulite prend dans l'eau s'explique en partie par la petite quantité d'hydrate de chaux formé et par la grande variation de volume du monohydrate d'alumine. Les quantités du premier de ces deux corps exprimés en hydrate seront pour les corps suivants :

SiO^2. 2 CaO	38,8 %
Al^2O^3. 2 CaO	51,7 »
Al^2O^3. CaO	38,0 »

En employant, pour avoir du ciment Portland, plus de chaux que la théorie n'en comporte, le ciment contiendra toujours de l'aluminate dicalcique et jamais la combinaison plus pauvre en chaux, par suite il abandonnera beaucoup d'hydrate de chaux.

Pour faciliter la fusion de cette combinaison, j'ai préparé aussi un mélange additionné d'acide borique.

1,0 molécule d'alumine trihydratée	. . . .	156,2
1,0 » de chaux	. . . .	56,0
0,8 » de chaux	. . . .	45
0,8 » B^2O^3 pris à l'état d'acide borique	. . . . . .	5,5

La teneur du mélange en B^2O^3 s'élevait à 3,27 $^0/_0$ et cette addition a été saturée par une quantité correspondante de chaux, de manière à laisser le degré de saturation, ici égal à 1, inaltéré. Le produit fondu doit donc se composer de : 1 molécule (Al^2O^3CaO) et 0,08 mol. (B^2O^3CaO), dont le premier constituant peut se combiner à 2 molécules H^2O. On calculera aisément, puisque le poids moléculaire des deux constituants est 168,2, la teneur en eau de l'hydrate formé ; elle sera de $\frac{36 \times 100}{168,2 + 36} = 17,6\ ^0/_0$.

Ce mélange a été placé dans un creuset en magnésite, puis chauffé pendant une heure aussi fortement que possible dans un four Issem. Il en résulta une masse verdâtre, fortement agglomérée, dure au toucher. Cette coloration était due à la présence d'acide titanique et à la réduction qui avait dominé pendant la cuisson.

La matière réduite en poudre, mêlée d'eau et façonnée en balle fit prise en deux jours, mais immergée dans l'eau, elle acquit une dureté extraordinaire. La teneur en eau d'un petit échantillon qui avait été agité dans l'eau pendant trois semaines, s'élevait à 17 $^0/_0$, c'est-à-dire à presque autant que la théorie l'exigeait pour la fixation de 2 H^2O.

Aluminate dibarytique $Al^2O^3 . 2BaO$

En cuisant pendant 11 heures au four Seger au maximum de feu un mélange de 1 molécule d'hydrate d'alumine et de 2 molécules de carbonate de baryum, on eut une masse fortement agglomérée. La poudre de cette masse s'hydratait dans l'eau comme la chaux, elle gonflait beaucoup et donnait par addition d'un excès d'eau une bouillie collant aux doigts qui était difficile à façonner. En 1 heure environ, une balle faite avec cette matière faisait prise, il se produisait des fissures et le tout restait léger en gardant l'apparence d'un lait de chaux desséché. Afin de modérer l'absorption de l'eau, je me servis d'alcool à 50 $^0/_0$ d'eau et j'obtins facilement par ce moyen une masse façonnable qui fit prise au bout d'une heure, mais qui s'émietta dans l'eau en donnant un lait.

Dans cette combinaison, nous voyons un cas où l'hydratation et le changement de volume qui l'accompagne s'exécutent plus rapidement que la prise de la masse. Pour savoir la quantité d'eau fixée par l'hydratation, trois essais ont été placés dans des verres de montre et ont été couverts d'eau. On a trouvé :

Après 1 jour	. . . .	13,11 $^0/_0$ d'eau
» 2 »	. . . .	12,95 »
» 7 »	. . . .	13,05 »

L'hydratatation est donc terminée en un temps très court et l'eau absorbée correspond environ à 4 molécules, de sorte que l'on peut écrire :

$$Al^2O \begin{cases} O \searrow \\ O \nearrow \end{cases} Ba \quad \begin{cases} O \searrow \\ O \nearrow \end{cases} Ba + 4H^2O = Al^2O(OH^4) + 2Ba(OH)^2.$$

Le mélange renferme d'après le calcul, 14,97 d'eau, donc un peu plus que ne l'a donné l'expérience. La quantité d'eau qui fait défaut provient vraisemblablement d'un calcul fait sur une conclusion approchée ; il doit rester un peu d'alumine à l'état d'alumine ou d'aluminate moins riche en baryte.

Afin de déterminer la quantité de baryte qui s'est séparée pendant l'hydratation, j'ai mis 2 grammes de cette préparation dans une fiole jaugée de 100 centimètres cubes et j'ai rempli d'eau jusqu'au trait. La substance sembla réagir facilement et s'hydrater en abandonnant un résidu floconneux. Au bout d'une semaine on mesura 50 centimètres cubes qui furent titrés avec de l'acide chlorhydrique à 1/1 après addition de phénolphtaléine ; la solution était trouble et abandonnait de l'alumine précipitée, preuve que ce corps se dissout aussi bien dans les solutions de baryte que dans celles des alcalis. Avec un excès d'acide, la solution devenait absolument claire.

La baryte, après titrage, s'élevait à 70,29 $^0/_0$, tandis que la théorie demandait 74,98 $^0/_0$. Cette discordance provient également d'un manque d'homogénéité dans la composition de la masse obtenue, car les quantités trouvées par l'analyse correspondaient bien aux deux composants, comme on peut le voir :

	Trouvé	Calculé pour $Al^2O^3 . 2BaO$
BaO	75,08	74,98
Al^2O^3	24,32	25,02

Les nombres obtenus avec la combinaison $Al^2O^3 . 2BaO$ sont, malgré une petite différence, toujours suffisants pour montrer que l'hydratation se fait chimiquement d'une manière analogue à celle qui correspond à l'aluminate dicalcique.

Ciment kaolinique formé avec 2(SiO^2. 2CaO) *et* Al^2O^3. 2CaO.

Après avoir montré comment se comportait à l'hydratation l'aluminate et le métasilicate dicalciques, je suis passé à la préparation et à l'étude d'un hydraulite formé de kaolin pur autant que possible et de chaux.

Je me suis servi de kaolin de Zettlitz que j'avais déjà utilisé dans mes premières recherches, il y a quatre ans, dans le même but et dont la composition s'éloignait très peu de $2SiO^2$. Al^2O^3. $2H^2O$ (1).

Comme ce kaolin constituait l'idéal de l'argite à employer pour obtenir le ciment Portland, il y avait lieu de considérer le produit fabriqué avec elle comme un ciment Portland type. Je me servis pour la préparation de 100 parties de kaolin et de 126 de chaux. Le mélange fut chauffé dans le plein feu du four Seger pendant 9 heures et j'obtins une masse fortement concrétée presque d'aspect porcelanique. Pour plus de sûreté je fis une analyse qui me donna :

	Trouvé	Calculé pour 2 SiO^2. Al^2O^3. 6 CaO
SiO^2	21,12	21,65
Al^2O^3	18,61	18,24
CaO	58,89	60,11
MgO et alcalis	1,38	0,00
	100,00	100,00

La concordance des nombres des deux côtés est, comme on le voit, tout à fait satisfaisante.

Une balle faite avec la poudre de cet hydraulite et de l'eau fit prise en 1/4 d'heure en s'échauffant très faiblement. Au bout d'une heure et demie, elle était d'une dureté sans exemple et, après immersion dans l'eau, au bout de plusieurs mois, elle était devenue encore plus dure. Si mes déductions précédentes sont justes

1 molécule SiO^2. 2 CaO fixe	1 molécule H^2O
1 » Al^2O^3. 2 CaO »	4 » »

ce qui permet de déduire par le calcul quelles sont les quantités d'eau que l'hydraulite à base de kaolin peut prendre, c'est-à-dire :

2 molécules (SiO^2. 2 CaO)	344,8
1 » Al^2O^3. 2 CaO	214,2
	559,0

Ces deux combinaisons fixent ensemble 6 molécules H^2O ou 108 parties et donnent 667 parties d'hydrate d'où l'on tire 16,19 % d'eau d'hydratation.

Les essais, faits au nombre de 4 dans des verres de montre, recouverts d'une couche d'eau, ont donné comme augmentation de poids :

Après 1 jour	14,52 % d'eau
» 2 »	14,59 »
» 7 »	16,99 »
» 30 »	17,05 »

Les quantités d'eau trouvées par l'analyse et le calcul concordent suffisamment bien et montrent à nouveau que les quantités d'eau trouvées pour les combinaisons séparées sont justes.

Si les données de Rebuffat étaient justes, que l'hydrate du silicate dicalcique correspondît à 2(SiO^2. 2CaO) + Aq, on aurait dû trouver 12,5 % au lieu de 16,19.

Comme ce ciment possédait, ce qui se comprend de soi-même, une couleur blanche, il est très étonnant que jusqu'ici on n'ait pas obtenu de ciment Portland blanc. J'ai interrogé à ce sujet un spécialiste qui m'a dit que l'obtention d'un semblable produit n'était pas possible, parce que les recherches entreprises avec les argiles blanches de Hollande n'avaient donné que des insuccès. Sur ce sujet, je ne pus rien apporter de plus précis au point de vue pratique.

Mes expériences, entreprises avec du kaolin de Zettlitz, prouvent le contraire et, d'un autre côté, je suis arrivé, avec des mélanges exempts de fer, contenant du kaolin, de la chaux et du quartz pulvérisé qui correspondaient au ciment Portland ordinaire (2), à faire des ciments tout à fait excellents.

Chr. Ehemann (3) a rapidement donné les raisons de cette non-réussite, raisons qui doivent s'appuyer sur ce que le degré de cuisson de semblables compositions est tellement élevé que l'on ne peut obtenir des résultats ayant une valeur au point de vue industriel. Je ne puis me ranger à cette manière de voir, car on peut, jusqu'à un certain point, varier le point de cuisson en variant les rapports des constituants : silice, alumine et chaux ; dans le mélange, on peut avoir aussi recours à un fondant comme l'acide borique. Le feldspath, que Ehemann a employé, n'est pas à mon avis un fondant approprié, car son point de fusion est encore trop élevé. Il va de soi qu'avec de semblables compositions, on doit cuire dans des fours et se servir de brûleurs alimentés par du gaz avec lesquels on peut alors monter assez haut pour que la cuisson ait lieu sans addition. Une température correspondant à la fusion de la montre 18 convient parfaitement d'après mes expériences.

Ciment kaolinique à base de 2(SiO^2. 2BaO) *et* Al^2O^3. 2BaO

Comme la décomposition des silicates de baryte basiques va plus loin que celle des combinaisons calcaires correspondantes, il me paraissait rationnel d'étudier également les mélanges analogues aux

(1) *Chem. Ind.* 1898, 230.
(2) J'avais remplacé l'oxyde de fer par de l'alumine et abaissé la teneur à 5 %.
(3) *Chem. Zeit. Rep.*, 1900, 212.

précédents. Dans ce but, on a mélangé 55 parties de kaolin de Zettlitz et 237 parties de carbonate de baryum, on a moulé en cône comme d'habitude et on a cuit au four Seger pendant 8 heures en plein feu. J'obtins une masse agglutinée, mais peu dure qui, réduite en poudre, faisait prise de suite avec l'eau en dégageant de la chaleur. En quelques minutes elle était semblable à de la pierre, mais en la plongeant dans l'eau, elle se fendait et s'écaillait sur les bords, pendant que le noyau s'amollissait comme on pouvait s'en rendre compte. Au bout de quelque temps il se déposait au fond du vase des cristaux de baryte.

Je laissai alors deux échantillons pesés dans des verres pendant un mois en les recouvrant d'eau et je déterminai l'augmentation de poids. Cette dernière était pour le premier essai de 12,21 et pour le second 13,30 $^0/_0$. Il m'arriva alors que l'hydrate desséché dans le vide ne gardait presque plus de cohésion, mais qu'il formait une poudre dans le verre. L'explication de ce fait résidait dans ce que l'eau était enfermée dans les molécules des deux échantillons. Des expériences que j'ai faites au sujet des préparations renfermant soit de l'alumine, soit de la silice, on peut déduire que 2 molécules de $SiO^2.2BaO$ et 1 molécule de $Al^2O^3.2BaO$ demandent pour s'hydrater la même quantité d'eau, 4 molécules. Par conséquent, le mélange obtenu en partant du kaolin et du carbonate de baryum nécessite 8 molécules d'eau pour que l'hydratation soit poussée jusqu'au point voulu. Le calcul montre que dans ce cas, on doit avoir 11,18 $^0/_0$ d'eau, donc un peu moins que ce que j'ai trouvé. On doit donc conclure que dans l'hydratation des 2 molécules de métasilicate dibarytique, l'action va un peu plus loin, c'est-à-dire jusqu'à la décomposition que j'ai trouvée avec formation de $2SiO(OH)^2$ et de $4Ba(OH)^2$ nécessitant en tout 10 molécules d'eau.

Ce dernier cas correspond à 13,5 $^0/_0$ d'eau, nombre qui se rapproche assez de celui donné par l'échantillon II.

Ce que nous voyons là est très instructif, car cela nous montre que l'hydratation ou la destruction de certains silicates basiques, dont la base est soluble dans l'eau, peut se réaliser complètement quand on se place dans des conditions favorables.

Ferrite dicalcique $Fe^2O^3.2CaO$

L'oxyde de fer, comme l'alumine, forme divers hydrates qui sont : $Fe^2(OH)^6$, $Fe^2O(OH)^4$, $Fe^2O^2(OH)^2$. Des ferrites de calcium de différentes compositions ont été déjà étudiés par plusieurs expérimentateurs au point de vue de leurs propriétés hydrauliques ; ils ont donné lieu à diverses appréciations.

Ainsi, par exemple, Michaëlis indique qu'il n'y a pas de combinaison de l'oxyde de fer avec la chaux qui puisse résister à l'eau, l'acide carbonique rendant la masse complètement imperméable à l'eau. Spencer et Newberry disent par contre que l'on peut remplacer complètement l'alumine par l'oxyde de fer. Dans mes premières expériences, faites avec un mélange de 1 molécule de Fe^2O^3 et 2 molécules de $CaCO^3$ cuit au four de Seger, j'obtins au bout d'une heure et demie une scorie noire, dont la poudre mêlée avec de l'eau et façonnée en balle, faisait prise en 1 heure et devenait bien dure en une nuit. Après avoir séjourné plusieurs mois dans l'eau, la masse avait une couleur châtain foncé qui s'éclaircissait à la dessiccation.

La teneur en eau d'hydratation de cet essai ne s'élevait qu'à 7,36 $^0/_0$, quantité très différente de celle que donnait le calcul. Si l'oxyde de fer devait se séparer et réagir comme l'alumine, il fallait, pour vérifier la formation de $Fe^2O^3.2H^2O + 2Ca(OH)^2$ avoir 20,98 $^0/_0$ d'eau. Cette grande différence fut la cause de nouvelles expériences à entreprendre sur ces deux matières premières, elles aboutirent à la constatation d'une notable quantité de silice dans la poudre de calcaire que l'on employait. Je préparai alors un nouveau mélange en partant du carbonate de chaux précipité et je le chauffai avec précaution jusqu'au rouge, puis j'élevais la température de manière à atteindre le blanc en une heure, le cône se ramollissait alors et s'inclinait. En brisant la masse, on voyait à sa cassure une structure cristalline et des facettes cristallines brillantes. On fit des balles avec la masse pulvérisée qui se comportèrent de la même manière à l'hydratation. En un quart d'heure environ la prise eut lieu, parfois en dégageant manifestement de la chaleur ; au bout de 1 à 2 heures, les balles étaient assez dures et compactes et pouvaient être plongées dans l'eau. En une semaine elles perdirent presque toutes leur cohésion, une seule resta compacte et tenace, comme si elle était constituée par du cuir. En quatre mois, dans l'exsiccateur, elle se desséchait et acquérait par la dessiccation une dureté plus grande que celle qu'elle avait prise à l'état humide ; elle se laissait encore râcler avec le couteau. La teneur en eau d'hydratation était de 16,08 $^0/_0$ au lieu de 20,98 $^0/_0$ que l'on avait espéré.

En renouvelant mes essais avec de nouveaux mélanges, il m'arriva que l'emploi de matériaux plus purs me donna des produits plus mauvais, tandis que ceux qui renfermaient un peu de silice et d'alumine me conduisaient à des hydraulites satisfaisants. Il semble que les quantités de silice et d'alumine additionnelles, aussi bien que le mode de cuisson et le mode d'hydratation pouvaient avoir une action dans un sens avantageux ; cette apparence je l'ai vérifiée à plusieurs reprises dans des substances très voisines de cet ordre.

Les hydroxydes ferriques possèdent la propriété d'abandonner une partie de leur eau d'hydratation ; ainsi $Fe^2(OH)^6$ au sein de l'eau perd au bout de quelque temps la moitié de son eau d'hydratation et se transforme en une combinaison rouge $Fe^2O^2(OH)^2$. Il n'y a donc pas à tenir grand compte de la non concordance des nombres calculés théoriquement et trouvés par l'expérience. On ne s'égarera donc pas si on déduit de la teneur maxima trouvée 16,08 $^0/_0$ que le ferrite dicalcique, ainsi que l'alumine, a besoin de $4H^2O$ pour son hydratation régulière, ce qui exige la séparation de toute la chaux à l'état de chaux hydratée et de l'oxyde de fer à l'état de dihydrate $Fe^2O(OH)^4$. Cette manière de voir a été vérifiée sur d'autres mélanges contenant de l'oxyde de fer par des observations ultérieures.

Ferrite monocalcique $Fe^2O^3.CaO$

Après avoir établi dans les expériences ci-dessus que la séparation de la chaux du ferrite dicalcique était totale, on a préparé un ferrite avec une quantité de chaux moitié moindre et étudié son hydratation. Le cône fait avec le mélange fut chauffé avec précaution au four Seger jusqu'au rouge et maintenu 2 heures au jaune clair. Au bout de ce temps, le cône paraissait à demi fondu et devait être retiré rapidement. Les morceaux brisés possédaient un aspect graphitoïde et n'avaient pas de structure cristalline comme la combinaison dicalcique.

De la facile fusibilité du ferrite de calcium, on déduit que la teneur en fer de l'argile employée dans le ciment Portland peut être utile jusqu'à un certain degré, parce que les ferrites une fois formés et fondus doivent favoriser les réactions des différents constituants. Le produit obtenu formait une poudre violette dont on fit une balle qui possédait une jolie couleur acajou et qui durcit en 4 heures. Avec 5 autres heures, elle devint assez dure pour qu'on puisse la frapper sur une table et l'immerger dans l'eau. Après plusieurs mois elle acquit une dureté plus grande, mais pas celle à beaucoup près que possèdent les hydraulites silicatés et alumineux. Si l'hydratation a lieu comme dans le cas de la combinaison correspondante Al^2O^3. CaO, 2 molécules d'eau devraient entrer en réaction vis-à-vis d'une molécule de ce ferrite et il en résultera un mélange de $Fe^2O^2(OH)^2$ et de chaux hydratée $Ca(OH)^2$ dans lequel la teneur en eau d'hydratation atteindrait 14,29 $^0/_0$.

A ma grande surprise, je trouvai dans deux essais de différentes provenances seulement 4,19 et 3,95 $^0/_0$, ce qui conduit à un autre mode d'hydratation avec formation sans doute d'un ferrite de chaux acide suivant l'équation :

$$2\left(Fe^2O^2\begin{matrix}\diagup O \diagdown\\ \diagdown O \diagup\end{matrix}Ca\right) + H^2O = \left.\begin{matrix} & \diagup O \\ Fe^2O^2 & \\ & \diagdown \\ & \quad O \\ & \diagup \\ Fe^2O^2 & \\ & \diagdown O \end{matrix}\right\rangle Ca + Ca(OH)^2.$$

Le mélange obtenu contient 4 $^0/_0$ d'eau d'hydratation, donc presque autant que j'en ai trouvé.

Ce diferrite serait donc à considérer comme la combinaison calcique d'un minéral, la *Turgite*, qui a comme formule $2Fe^2O^3.H^2O$.

Les résultats obtenus avec les deux ferrites purs et à la suite desquels la combinaison dicalcique devrait très vraisemblablement prendre $2H^2O$ et la combinaison monocalcique seulement 1/2 molécule d'eau d'hydratation, ont attiré mon attention sur le ferrite qui contenait de la silice, ferrite qui, à l'encontre des combinaisons pures, a acquis une dureté si remarquable. Une analyse donna :

CaO	35,19 $^0/_0$	0,6284 molécules
Fe^2O^3	58,41 »	0,3650 »
SiO^2	6,23 »	0,1031 »

En comparant les rapports moléculaires, on voit que la chaux n'est pas en quantité suffisante pour donner avec la silice et l'oxyde de fer des combinaisons dicalciques ; une partie de la chaux est donc à l'état de Fe^2O^3.CaO. En considérant l'acide silicique comme le plus fort des acides, il prendra donc 2 molécules de bases pour une de silice, c'est-à-dire $2 \times 0{,}1031 = 0{,}2062$ mol. Il reste alors $0{,}6284 - 0{,}2062 = 0{,}4222$ mol. de chaux qui se combinent avec 0,365 de molécules de Fe^2O^3 en donnant deux ferrites dont un calcul semblable à un autre déjà fait donne le rapport :

L'hydraulite après solidification contenait :

$$0{,}1031\,(SiO^2.\ 2CaO + H^2O)$$
$$0{,}3073\,(Fe^2O^3.\ CaO + 0{,}5\,H^2O)$$
$$0{,}0572\,(Fe^2O^3.\ 2\,CaO + 4\,H^2O)$$

On trouve théoriquement qu'il doit y avoir 8,04 $^0/_0$ d'eau d'hydratation, tandis qu'en réalité on n'en a trouvé que 7,36 $^0/_0$.

Les teneurs en eau d'hydratation trouvées précédemment dans les deux ferrites ont trouvé leur confirmation dans l'examen des ferrites impurs renfermant de la silice ; les deux nombres ont une concordance suffisante.

Orthostannate dicalcique $SnO^2.2CaO$

Tous les hydraulites connus jusqu'ici sont des combinaisons calcaires des acides qui forment les verres ou encore sont des combinaisons de ces acides avec les oxydes métalliques dont les hydrates prennent l'état vitreux. A ceux-ci appartient l'oxyde d'étain, aussi j'essayai d'obtenir un hydraulite à base de ce corps, en chauffant pendant 6 heures au four Issem un mélange de 2 molécules de CaO et 1 molécule de SnO^2 que l'on maintenait au jaune clair. Il en résulta une masse dure sans trace de ramollissement.

Pulvérisée et mêlée d'eau, la matière faisait prise, elle s'était faiblement échauffée en 1/4 d'heure et, une fois la nuit passée, la balle était devenue tout à fait dure. Abandonnée sous l'eau pendant 6 mois, sa dureté s'était développée au point qu'on ne la rayait plus que difficilement avec le couteau. Quelques échantillons pesés donnaient les quantités d'eau suivantes :

Après 1 jour	19,77 $^0/_0$ d'eau
» 7 »	19,71 »
» 30 »	20,12 »

On voit par là que la combinaison avec l'eau se fait avec une rapidité peu commune.

J'ai fait une deuxième préparation de cet hydraulite et reformé une balle avec cette matière ; au bout de deux mois d'immersion dans l'eau, la matière était devenue très dure. Un premier morceau

de la balle contenait d'abord 19,37 % d'eau, un second 18,66. Le produit ayant durci est d'un blanc plus nourri que les hydraulites à base de silice, acide borique et alumine ; c'est un effet du bioxyde d'étain qui, même avec les alcalis, donne de semblables masses fondues, opaques et ayant l'aspect d'un émail. Le nombre le plus élevé trouvé pour l'hydratation apporte une preuve que cette combinaison du calcium est ortho ; dans celle-ci toute la chaux est mise en liberté par suite de la formation d'acide orthostannique comme on peut s'en rendre compte :

$$Sn\begin{cases} O \\ O \end{cases}\!\!>Ca \; \begin{cases} O \\ O \end{cases}\!\!>Ca + H^2O = Sn(OH)^4 + 2\,Ca(OH)^2$$

Le mélange ainsi obtenu renferme régulièrement 21,5 % d'eau d'hydratation, ce nombre concorde suffisamment avec la quantité d'eau trouvée. Il est intéressant que l'acide stannique se sépare complètement, ce qui n'arrive pas avec la silice ; une preuve que le moment de saturation de cette dernière est encore plus élevé. Cette séparation totale qui rappelle la manière de se comporter de l'alumine conduit à la supposition que SnO^2CaO doit être un hydraulite. J'ai aussi préparé un produit correspondant à cette formule ; il se montra très faiblement hydraulique et l'hydrate obtenu ne prit que beaucoup moins d'eau que ce qu'exigeait la théorie. La raison de cet échec réside soit dans la facile réductibilité, soit dans l'infusibilité de cette combinaison, ce qui rend difficile l'union complète des composants ou encore à ces deux circonstances.

Je n'ai pas été plus loin et il reste là un point non éclairci provisoirement.

Plombate dicalcique PbO^22CaO.

Comme le plomb dans le système périodique se trouve contenu dans une série où se rencontrent le silicium et l'étain et que, dans quelques combinaisons, il entre comme acide, il m'a paru bon d'essayer comment se comporterait un plombate calcaire de la composition ci-dessous quand on le soumettrait à l'action de l'eau.

Mon attente n'était pas grande à ce sujet car le plombate dicalcique est un corps connu comme ayant été proposé pour servir à la préparation en grand de l'oxygène et personne n'avait reconnu de propriétés hydrauliques à cette combinaison. La préparation de ce corps ne me parut pas facile dans mes fours parce qu'elle nécessitait une atmosphère oxydante et une température ménagée.

Après deux essais malheureux il m'arriva enfin de chauffer un mélange de 1 molécule de peroxyde de plomb et de 2 molécules de chaux juste à point pour qu'une portion considérable du plomb fût à l'état de PbO^2. Le mélange, noir avant la chauffe, avait pris au feu une couleur terreuse claire comme celle d'un objet de terre cuite. La poudre mêlée d'eau donnait une balle qui ne s'échauffait pas et qui atteignait, en 3 heures et demie, une telle dureté qu'on pouvait la frapper sur la table. Plongée dans l'eau, sa dureté augmenta peu, mais en quelques mois on observa un changement de couleur qui alla jusqu'au jaune orange. Avec ce changement de coloration la dureté augmenta d'une manière remarquable au point que la balle au bout d'un an ne pouvait plus être entamée avec la lame d'un couteau.

Une analyse de la préparation avant sa solidification avait donné pour sa composition :

SiO^2	4,68 %	soit	0,077	molécule
PbO	22,79	»	0,102	»
PbO^2	41,50	»	0,173	»
CaO	28,36	»	0,506	»
$Fe^2O^3 + Al^2O^3$	1,32	»	?	»
MgO	1,65	»	0,041	»
	100,10			

Après durcissement le produit renferme 8,2 % d'eau d'hydratation et cette quantité correspond justement à la quantité d'eau qui correspond à l'hydratation de toute la chaux, d'où l'on peut déduire que toute la chaux s'est séparée à l'état d'hydrate.

Les 0,077 molécules de silice demandent 0,77 molécules de CaO pour former le silicate SiO^2CaO qui reste après la séparation, on a donc :

$0,506 - 0,077 = 0,429$ CaO à laquelle s'ajoutent 0,041 mg., soit 0,470 d'alcalino-terreux qui nécessitent $0,47 \times 18 = 8,46$ d'eau et avec 100 parties de corps anhydre donne 108,46 de corps hydraté. La teneur de l'hydrate peut se calculer facilement, elle est de 7,8 %, nombre très voisin du résultat expérimental. On n'a pas encore éclairci ce que devient le plomb mais sans grand effort on peut le rechercher d'après le changement de couleur. La production de la couleur orange indique la production d'oxyde salin, le minium, par suite de l'action de l'acide plombique sur l'oxyde de plomb présent. Cette combinaison doit donc être particulièrement stable puisque l'acide plombique peut produire une combinaison avec l'oxyde de plomb au lieu de rester uni avec la chaux. Il y aurait intérêt à pouvoir connaître comment se comporte l'acide plombique et si la chaleur ne peut amener la formation d'aucun corps contenant de l'oxyde de plomb. Je n'ai pas poussé plus loin dans cette direction car d'après les faits constatés jusqu'ici ce dernier produit ne peut être compté parmi les hydraulites.

Ciment Portland de la fabrique de Stettin-Züllchow.

Après avoir montré, dans les recherches faites jusqu'ici sur les combinaisons hydrauliques isolées, quelles étaient la composition et l'hydratation de ces corps qui, en somme, sont les constituants du ciment Portland, il m'est devenu possible de calculer quels sont les constituants et quelle est la quan-

tité d'eau nécessaire pour la solidification complète d'un ciment, une fois l'analyse connue. Si les quantités d'eau calculées d'après la théorie venaient à concorder avec celles que l'on trouverait vraiment, on aurait alors la preuve que mes recherches entreprises avec les différents hydraulites ont donné de tels résultats que leur exactitude ne pourrait plus être mise en doute.

Parmi tous les chimistes qui se sont attachés à l'étude des mortiers hydrauliques personne n'a pu arriver à faire coïncider les vues émises sur la question et les résultats trouvés en ayant une preuve assez solide.

Pour arriver à ce but, j'ai choisi le ciment Portland de Stettin-Züllchow qui a une réputation avantageuse ; la matière m'avait été envoyée il a quatre ans. J'avais confié des recherches, dans cette voie, à mon élève, M. Rudolf Fürstl von Teicheck qui m'avait communiqué ceci : « Quoique le ciment Portland ait été protégé de l'accès de l'air en l'enfermant dans un verre, je l'avais chauffé avant son emploi jusqu'au blanc dans un creuset de magnésite, il avait subi un ramollissement profond et la masse tomba facilement du creuset en le retournant. Cette calcination avait pour but de brûler des particules charbonneuses, de chasser l'acide carbonique et l'eau et d'amener enfin l'oxydation du fer se trouvant à l'état d'oxydule.

« L'analyse de ce produit donna :

SiO^2	23,40 en molécules	0,387	0,462
Al^2O^3	6,07	0,059	
Fe^2O^3	2,51	0,016	
SO^3	1,45	0,018	0,018
CaO	63,87	1,140	1,165
MgO	0,97	0,024	
K^2O	0,80	0,008	0,028
Na^2O	1,22	0,020	

« Tous ces constituants ne donnent pas tous des combinaisons hydrauliques, par exemple, les alcalis qui forment, avec la silice des silicates solubles dans l'eau. On a donc pour 0,028 d'alcalis 0,028 SiO^2 et il reste pour la formation de l'hydraulite 0,387 — 0,028 = 0,359 SiO^2.

« L'anhydride SO^3 forme du sulfate de chaux et à 0,018 SO^3 correspond 0,018 CaO.

« Il reste pour former l'hydraulite :

0,462 — 0,028 de R^2O^3 et RO^2, soit 0,434 molécule
1,165 — 0,018 de RO, soit 1,147 »

Le degré de saturation $\frac{1,147}{0,434} = 2,64$

« Comme il dépasse 2, nous considérerons toutes les combinaisons comme dicalciques et il restera encore un excès de 1,147 — 2 × 0,434 = 0,279 mol. imputables à la chaux et à la magnésie.

« Voici le calcul inhérent à l'hydratation

	Composition °/₀	Hydratation
0,028 $\left(\begin{smallmatrix}K\\Na\end{smallmatrix}\right\} SiO^3)$	3,43	»
0,018 $CaSO^4$	2,45	0,018
0,359 (SiO^2. 2CaO)	61,89	0,359
0,059 (Al^2O^3. 2CaO)	12,14	4 × 0,059 = 0,236
0,016 (Fe^2O^3. 2CaO)	4,35	4 × 0,016 = 0,064
0,024 MgO	0,97	0,024
0,234 CaO	14,22	0,254
	99,95	0,955

« De ce ciment 100 parties prennent 0,955 mol. soit 17,19 p., ce qui donne comme pourcentage 14,67 d'eau d'hydratation. De cette quantité 0,018 mol. appartient au gypse, il reste donc 0,937 mol. pour les différents hydrates de chaux, d'alumine et d'oxyde de fer. On peut calculer combien d'hydrate de chaux se sépare ; on a :

Pour le silicate de calcium la moitié	0,1795 molécule
» l'aluminate de calcium la totalité	0,1180 »
» le ferrite de calcium la totalité	0,0320 »
» la chaux libre	0,2540 »
	0,5834 molécule

« Il se forme donc en tout 0,5834 × 74 = 43,179 p. d'hydrate de chaux ou, en réduisant par le calcul, 36,8 °/₀ de chaux hydratée. On peut rapprocher ce résultat de l'hydratation de $SiO^2 2CaO$ qui donne SiO^2CaO + $Ca(OH)^2$, ce dernier corps représentant 38,8 °/₀ de la masse totale.

« Avec ce ciment on fit des expériences d'hydratation sur des quantités ne dépassant pas 2 grammes. Voici ces résulats :

Après 1 jour	4,30 °/₀ d'eau
» 2 »	6,47 »
» 7 »	11,32 »
» 21 »	14,44 »
» 30 »	14,44 »

« Comme on voit les deux derniers nombres s'accordent très bien avec la quantité d'eau théorique calculée 14,67.

« On fit aussi une balle de ce ciment qui fut abandonnée pendant trente jours sous l'eau ; elle devint très dure et au bout de ce temps elle ne contenait que 10,52 °/₀ d'eau. Ceci montre à nouveau combien l'absorption de l'eau par des masses un peu grandes de ciment devient difficile et comme les quantités d'eau d'hydratation que l'on trouve dans la littérature méritent peu de confiance. »

Aux expériences exécutées par Fürstl j'aurai à ajouter que l'alumine a été considérée comme formant l'aluminate $Al^2O^3 2CaO$ et non $Al^2O^3 3CaO$ comme le font la plupart des spécialistes. A l'encontre de l'hypothèse relative à cette dernière combinaison saturée, il n'y aurait rien à opposer si l'on cuisait le ciment à ce point qui est nécessaire pour la combinaison de l'alumine avec une aussi grande quantité de chaux. Avec les produits que l'on obtient en partant du mélange $Al^2O^3 + 3CaO$, il n'est pas certain s'ils sont formés d'aluminate tricalcique car ils ont absolument le même aspect que la chaux.

Pour le ciment Portland et ses propriétés c'est tout à fait la même chose que l'alumine, soit à l'état d'aluminate dicalcique ou de combinaison tricalcique ; dans le premier cas déjà toute la chaux se sépare au moment de l'hydratation instantanément. L'aluminate tricalcique se comportera au moins aussi énergiquement et pratiquement le résultat sera le même, que le tiers de la chaux soit libre ou combiné.

Ceci posé, dans le ciment Portland que nous avons examiné, l'alumine était à l'état d'aluminate tricalcique; il faudrait, aux 0,254 mol. de chaux qui restent, retrancher pour ajouter à 0,059 mol. de $Al^2O^3 2CaO$ 0,254 — 0,099 = 0,195 CaO, ce qui donne 10,92 °/₀.

On peut diriger le calcul dans le sens que l'on veut, il reste toujours un excédent de chaux que l'on ne sait où placer car ce serait aller contre les principes chimiques que de prendre la silice comme hexavalente, ce qui pourtant a été fait sans hésitation, comme on le sait, par des spécialistes du ciment.

J'ai déjà publié dans un premier travail (1) que la présence de chaux libre favorisait la solidification par suite de la dilatation qu'elle provoquait et que les combinaisons calcaires fortement basiques du ciment Portland sont exposées à l'attaque de l'humidité et de l'acide carbonique, ce qui doit avoir lieu quand il y a excès de chaux afin de compenser le départ de chaux produit par l'acide carbonique. D'un autre côté, lors de son emploi, le ciment Portland est toujours mis en contact avec de l'eau contenant de l'acide carbonique et par cela même il y a production de carbonate de chaux. La réaction alcaline, au début de la formation de l'hydrate, décroît rapidement, car par suite de la marche du gonflement de la masse il y a un certain enrobement de la matière qui est particulièrement désavantageuse quand les ciments sont lents à prendre et à se solidifier.

L'excès notable de la chaux dans les ciments a peut-être son utilité pour leur fabrication et il n'est pas démontré que les combinaisons hydrauliques calcaires ne se forment pas plus facilement et à une température moins élevée lorsqu'il y a un surplus de chaux. De semblables phénomènes ne sont pas nouveaux en chimie. La présence de la chaux libre dans les ciments a été contestée par beaucoup d'auteurs et Rebuffat invoque contre cette hypothèse que la chaux libre, par suite de son extinction et de la dilatation qui en est la conséquence, devrait amener des fissures de l'hydrate en train de se solidifier. Cet argument n'est pas valable car il fait reposer tout le processus de la solidification sur une augmentation de volume. La chaux libre qui s'hydrate dans le premier stade, tout comme l'aluminate de calcium tant que la masse reste poreuse et qu'elle peut céder à la pression intérieure, ne subit pas certainement de fissure. C'est plutôt le métasilicate qui serait à craindre dans cette relation, car il s'hydrate lentement, mais, heureusement, il n'abandonne que la moitié de sa chaux. J'ai pu remarquer que dans mes nombreux échantillons d'hydratation, des fissures semblables pouvaient se produire ; en l'absence complète de chaux, quand la poudre était mêlée à trop peu d'eau, l'hydrate alors trop épais se brisait. Par suite de l'hydratation et de la dilatation il n'y avait plus de place intérieurement pour recevoir la masse dilatée, de telle sorte qu'il se produit des ruptures fatalement.

J'ai, dans ma première publication citée plus haut, fait une remarque sur une analogie entre le ciment Portland et le ciment de laitier, analogie reposant sur ce que le dernier était un mélange préparé intentionnellement avec de la chaux et une scorie fortement basique, tandis que le premier provenait avec ces deux éléments d'une cuisson. J'ai vérifié que la chaux ajoutée au ciment de laitier ne donnait aucune combinaison et quand une solidification a lieu la chaux doit favoriser la dilatation ou la provoquer.

Pour montrer la nécessité de la chaux dans les ciments j'ai essayé de débarrasser partiellement de la chaux un ciment Portland en le traitant par l'acide chlorhydrique étendu et j'ai trouvé que le résidu se rapproche du laitier basique en ce sens qu'il ne se solidifie que quand on lui ajoute une solution contenant des alcalis ou des terres alcalines.

Aujourd'hui je suis en état de présenter une explication claire de ce qui se passe pendant le départ de la chaux. Déjà, par l'action de l'eau seule, il se produit une destruction de l'aluminate de calcium qui est le produit le plus décomposable, avec formation d'hydrates de chaux et d'alumine. La chaux libre qui s'est séparée est attaquée par l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un mélange de $CaO . SiO^2$, $Al^2O^3 2H^2O$ et de petits grains de ciment inattaqués. Du ciment original il ne reste plus que deux substances agissantes, mais chaque substance qui favorisait la dilatation n'est plus en quantité suffisante.

Que le résidu solidifié plus tard avec l'aide de l'eau de chaux ne puisse atteindre la dureté primitive, cela se comprend, parce qu'il y a déjà eu par la séparation de chaux une dilatation d'où résulte la compacité. Les différents hydraulites que j'ai préparés ne contenaient pas de chaux libre assurément et ils ont bien durci dans l'eau. Cette contradiction peut être expliquée facilement par ce fait que les échantillons ont séjourné dans des vases fermés, soustraits par suite à l'action de l'acide carbonique atmosphérique. La chaux qui s'est séparée et a été abandonnée par l'eau alcaline était la cause qui favorisait la dilatation.

Quand la solidification est suffisamment avancée pour que la masse du ciment ait pris corps alors

(1) *Chem. Ind.*, 1898, 99.

en plus de l'eau contenant de l'acide carbonique, le gaz carbonique de l'atmosphère pourra contribuer à affaiblir l'action de l'hydrate de chaux intérieur.

Comme conclusion des observations que j'ai faites dans la préparation des combinaisons hydrauliques qui composent le ciment Portland, on peut déduire les réactions qui accompagnent la cuisson d'un mélange de matériaux propres à faire du ciment Portland ou bien qui ont amené la formation d'une matière naturelle pouvant faire un ciment.

A cause de sa simplicité nous voulons tout de suite établir que le mélange ne contenait pas l'argile ferrugineuse et impure ordinaire mais du kaolin pur et du carbonate de chaux pur et que corps (1)

```
(1)  HO. SiO. Al/ O \Al. SiO. OH          (2)  O. SiO. O. Al/ O \Al. O. SiO. O.
              |        |                       |            \Ca/              |
              OH       OH                      |_____________Ca_______________|
```

2 molécules de chaux venant réagir on arrivait à (2) qui a, sous l'action d'une troisième molécule de chaux, subit une séparation des noyaux de silice et d'alumine en formant :

$$2\,(SiO^2.\ CaO) \qquad \text{et} \qquad Al^2O^3.\ CaO.$$

Le silicate de chaux formé n'est pas un hydraulite mais il peut subir un gonflement quand il est en présence de chaux principalement. L'aluminate monocalcique est un hydraulite qui laisse se séparer de la chaux en formant de l'hydrate d'alumine.

Par suite d'un excès de chaux qui vient agir, des hydraulites, plus riches en chaux, peuvent se former : $SiO^2 2CaO$ et $Al^2O^3 2CaO$ et dans le cas où il y aurait un reste, cette chaux resterait alors à l'état inerte.

Dans les cas ordinaires, le mélange qui constitue le ciment contient, en plus de la substance argileuse, de la silice libre, de l'oxyde de fer et des alcalis aux dépens desquels et sous l'action de la chaleur des combinaisons saturées peuvent prendre naissance. Le résultat final consiste en la formation de combinaisons hydrauliques de la silice, de l'alumine, de l'oxyde de fer à côté de silicates alcalins dont la présence ne peut guère abaisser la température de fusion ou d'agglomération. D'ailleurs un mélange de chaux et de silicate d'alumine est plus fusible que chacun des constituants de ce mélange. Enfin en employant un excès de chaux il en reste un excédent non combiné qui, vraisemblablement, peut prendre une part dans la marche des réactions. On comprend que les rapports entre ces combinaisons formées à haute température dépendront de la composition chimique du mélange des matériaux et en partie de la température et du temps pendant lequel elle agira.

Conclusions

En examinant avec un esprit critique les résultats de ce travail étendu et difficile, j'ai le sentiment que des recherches ultérieures sur ce sujet amèneront peu de changements dans les idées que l'on peut se faire sur la nature et l'action des mortiers hydrauliques.

Cette partie de mon travail, à mon avis, a été peu expliquée par les nombreuses études de différents savants et praticiens, parce que l'on s'est arriéré dans la chimie des silicates et parce que l'analyse chimique présente peu de données pour des conclusions sur leur association interne.

Si quelqu'un vient à chauffer 2 molécules de silice avec 3 molécules de chaux, il croit obtenir une combinaison unique et il lui semble qu'il a suffi d'avoir fait réagir les deux composants en quantités moléculaires. De là provient que pour les hydrates des combinaisons hydrauliques on a établit des formules avec une insouciance qui amène à considérer leur constitution comme une chose tout à fait indifférente.

Le résultat d'une analyse est exprimé par une formule sans se demander si de semblables combinaisons coïncident avec la valence des éléments.

Un autre point dans les lacunes de nos connaissances est que l'on s'occupait de l'étude des hydraulites avec un nombre restreint de ces combinaisons, que l'on restait d'un seul côté de la question et que l'on était alors contraint de tirer des analogies pour ces corps qui n'étaient pas toujours justes. Je suis tombé moi-même dans cette erreur en pensant que l'alumine se comportait comme la silice. Maintenant que je suis allé plus loin, j'ai trouvé des différences suffisamment assez grandes entre ces deux corps. Les acides borique et silicique montrent bien une manière de se comporter analogue mais dans cette série l'acide stannique s'écarte de la voie. La distance entre la silice et l'alumine est encore plus grande et entre celle-ci et l'oxyde de fer.

Il y a encore des points obscurs qui demandent de la lumière, qui ont trait à l'influence sur les propriétés des hydraulites en présence d'autres corps sans action chimique. A cet ordre d'idées appartient l'influence des alcalis. Il y a aussi à remarquer combien la préparation du métasilicate dicalcique est difficile et pourtant combien est simple la production du ciment dans lequel ce corps est contenu.

En faisant agir, au lieu de la quantité nécessaire théorique, 5 à 6 molécules de CaO sur 1 molécule de kaolin il se produit un fait digne d'attention, c'est que le produit se fendille et que le métacomposé, par suite de sa fâcheuse propriété, rend remarquable. On voit des faits du même ordre dans les hydraulites ferrugineux qui sont de plus mauvaise qualité quand ils sont purs que lorsqu'ils renferment de la silice et de l'alumine.

Quoique ce travail n'apporte pas la lumière sur tous les phénomènes qui se produisent dans la préparation et l'emploi du ciment, je crois avoir rendu service au technicien en le signalant.

Les fours tournants pour la fabrication du ciment.

Par **M. Valeur.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, XIII, p. 441.)

Dans une conférence faite, il y a un an, au congrès des fabricants allemands de ciment Portland, j'ai donné quelques détails sur la marche des fours rotatifs. Je n'avais alors que les données, incomplètes sur bien des points, d'une expérience de quelques mois. Je n'ai pu donner d'indications précises ni sur les réparations de la garniture réfractaire, ni sur le prix de la main-d'œuvre. Je suis maintenant en mesure de parler sur les résultats moyens d'une année entière de marche.

Tout d'abord, en ce qui concerne la production du four, elle a été, à fin novembre, de 138 tonneaux de 170 kilogrammes par 24 heures. Cette valeur est la moyenne de 225 jours de marche. En décembre, pour 26 jours et demi de travail, on a produit 179 tonneaux par 24 heures et, si l'on ne considère que la seconde quinzaine de décembre, 200 tonneaux.

Nous reviendrons sur la cause de cette augmentation en décembre.

La dépense de charbon jusqu'à fin novembre a été, en moyenne, de 63 kilogrammes par tonneau, soit 37 % du poids du ciment, et en décembre de 50,8 kil., soit 30 % du poids du ciment.

La diminution qui s'est produite dans la consommation de charbon provient d'une modification qui a été faite au four et sur laquelle je reviendrai.

On peut dire que, jusqu'à un certain point, la dépense de charbon est indépendante de la proportion d'eau que renferment les briques. Si, par exemple, on charge un jour avec de la masse sèche, un autre avec des briques à 35 ou 40 % d'eau, et un troisième avec des briques à 55 % d'eau, la production des trois jours est la même, 200 tonneaux, et la dépense en charbon également la même, 50,8 kil. par tonneau. Le seul facteur qui influe sur la dépense en charbon, c'est la composition même du charbon. La chaleur de combustion et la détermination du poids des cendres ne permettent pas à elles seules de déterminer si tel charbon est approprié ou non aux fours tournants. On peut avoir à sa disposition deux sortes de charbons, tous deux du même pouvoir calorifique — par exemple 7 000 calories, — tous deux renfermant la même proportion de cendres — 5 %, — dont l'un ne puisse être employé et dont l'autre donne des résultats très satisfaisants.

Il faut que la flamme de la houille soit longue, il est indifférent qu'on emploie de la houille de chaudière ou de la houille à gaz. Elle doit s'enflammer dès qu'elle est chargée dans le four et donner une très forte chaleur à une distanche de 3 mètres et demi. Si le charbon est trop léger, s'il brûle rapidement sans donner la quantité nécessaire de chaleur, il est bon de l'additionner, avant de le pulvériser, du quart de son poids d'anthracite. Si le charbon est trop maigre, il ne s'enflamme qu'à une distance de 3 mètres de l'orifice et donne son maximum de chaleur à environ 5 mètres. Cela suffit à troubler la marche de l'opération par suite de la formation, à 5 ou 6 mètres de l'orifice, d'un anneau de ciment qu'on ne peut enlever sans laisser refroidir le four.

Le rendement du four diminue dans la proportion où s'agrandit l'anneau de ciment. En outre, quand on se sert de ces houilles, on perd beaucoup de calorique, fait qu'on peut constater facilement en observant la température trop élevée des gaz dans la cheminée ; cela revient à dépenser un excès de combustible. Enfin, dans ces conditions, le ciment cuit se brise en se refroidissant. On ne doit donc pas employer ces sortes de houilles.

Les réparations de la garniture réfractaire du four nous ont causé, pendant l'année qui vient de s'écouler, beaucoup d'ennuis et beaucoup plus de frais que nous ne pensions. Dans la zone de cuisson, en employant des briques réfractaires de diverses sortes et en faisant une garniture épaisse de 20, 25 ou 40 centimètres, elle devait toujours être renouvelée au bout de six à sept semaines. Cette réparation coûtait chaque fois 700 marks, ce qui représente 5 000 marks pour l'année ou 14 pfennigs par tonneau de ciment produit. Les réparations du four Dietzsch représentent 5 pfennigs par tonneau de ciment si l'on se base sur une production de 22 000 tonneaux par an.

Une fois qu'on eut reconnu que la qualité de la terre réfractaire n'était pour rien dans l'usure rapide de la garniture, on chercha la cause de cette usure dans un vice de construction d'une autre partie du four. Je m'occupai tout d'abord de la direction de la flamme. La base par laquelle on projette la poussière du charbon dans le four est placée de côté pour tous les modèles construits jusqu'ici : à gauche, si le four tourne dans le sens des aiguilles d'une montre, à droite, s'il tourne en sens contraire.

Prenons le premier cas, le four tourne dans le sens des aiguilles d'une montre, la base est à gauche. Représentons-nous comment les choses se passent. La charge roule sur le côté gauche du four et la poussière de houille est soufflée directement à sa rencontre. On observe que la flamme est plus ou moins déviée à droite, suivant que le four renferme beaucoup ou peu de matières. La flamme prend un mouvement circulaire dextrogyre et revient sur la gauche à une distance d'environ 5 mètres. de sorte que tout le four semble rempli de flammes. Je conclus de cette observation que la partie de la flamme qui venait à droite, léchait directement la garniture réfractaire, l'amollissait à cet endroit et que la détérioration rapide provenait du roulement continu de la masse du ciment sur la terre réfractaire portée à une très haute température. En outre, la portion de calorique déviée de sa direction est en partie perdue pour la cuisson. On devait donc augmenter la production du four et diminuer la dépense en combustible en dirigeant la flamme de telle sorte qu'elle se maintînt constamment sur les parties voulues.

La modification dont nous avons parlé consista justement à donner à la base une autre direction, de façon que le jet de poussière de charbon fasse un angle avec la masse du ciment, qu'il soit soufflé, dans notre cas, de droite à gauche. La flamme atteint le ciment à une distance de 1,5 m. de l'orifice du four et dévie dans une direction longitudinale, elle reste donc en contact avec la charge sur tout son parcours.

Le résultat fut très favorable. La production s'éleva de 140 à 200 tonneaux par 24 heures. La dépense en combustible tomba de 63 à 50 kilogrammes par tonneau de ciment. L'usure de la garniture réfractaire devint très faible : environ 1 centimètre par quinze jours. Si donc, on fait une garniture épaisse de 30 centimètres et qu'on la laisse user jusqu'à 5 centimètres, il faudra, au plus, deux réparations par an, ce qui revient à 1 400 marks.

Estimant la production du four à 60 000 tonneaux par an, on trouve que les frais de réparations de la garniture réfractaire s'élèvent à 2,3 pf. par tonneau de ciment.

La formation d'un anneau de ciment dans le four qui, auparavant, produisait de fréquentes perturbations dans la marche, cessa presque complètement. Tandis qu'au début, il fallait arrêter le four deux fois par semaine pour enlever cet anneau, nous pouvons marcher maintenant quinze jours sans interruption et sans que la proportion diminue, à condition que l'introduction du ciment se fasse avec soin et que le charbon soit approprié au four.

En admettant qu'on emploie plusieurs fours, la main-d'œuvre pour le four rotatif est, par tonneau de ciment, de 60 pfennigs inférieure à celle que nécessite le four Dietzsch.

La mouture de la houille se fait facilement. Un moulin de 1 500 millimètres de diamètre absorbe 12 chevaux et fournit, par heure, 800 à 900 kilogrammes d'une poudre dont les 10 $^0/_0$ restent au tamis de 900 mailles par centimètre carré. Le combustible doit être préalablement desséché, on emploie à cet effet l'air chaud provenant des dépôts où le ciment se refroidit.

On objecte à la mouture par meule qu'il y avait grand danger d'explosion si, un morceau de fer étant pris entre les pierres, une étincelle jaillissait. Nous avons observé à deux reprises que du fer a passé entre les meules et, d'après l'aspect du bloc, on pouvait conclure qu'il s'était produit de nombreuses étincelles, mais cela n'a jamais provoqué l'inflammation de la poussière de houille.

Je ne puis que confirmer ce que je disais l'année précédente au sujet de la qualité du ciment. Il faut tout d'abord un peu d'habitude pour obtenir à la cuisson la couleur que l'on désire et que l'on sait donner le meilleur ciment. Une fois cette coloration déterminée, il est facile d'obtenir un ciment constant. Les ciments cuits dans ces fours, à l'exception des surcuits et des incuits qui se produisent parfois, ont un volume très constant. Le poids spécifique en est élevé 3,135, 3,145 à 3,155, le poids de l'unité de volume en est donc plus considérable que celui des ciments fabriqués suivant d'autres procédés :

Ciment simplement versé dans les tonneaux . .	1 399 grammes au litre
» tassé	2 131 » »

La résistance du ciment mélangé à 3 parties de sable normal n'est pas très élevée pendant les premiers jours de prise, mais, en général, elle augmente d'une façon rapide aussi bien entre le troisième et le septième jour qu'entre les trois semaines suivantes, même lorsque le grain est fin.

Voici les résistances, en kilogramme par centimètre carré, de quelques ciments donnant les résidus suivants au tamis de 900 mailles.

Temps / Résidu	3 jours	7 jours / Résistance	28 jours
0,4 $^0/_0$	11,70	19,4	24,5
0,6 »	12,55	21,5	27,9
0,7 »	10,20	20,15	26,4
1,4 »	14,75	22,6	31,5

Un ciment plus grossièrement pulvérisé, laissant 4 à 6 $^0/_0$ de résidu au tamis de 900 mailles, présentait un accroissement de résistance analogue à ceux signalés ci-dessus.

Un ciment à 3,9 $^0/_0$ de résidu donna 13,9 kil. ; 16,75 kil. ; et 24,9 kil. ; un autre à 5,7 $^0/_0$, 13,1 kil. ; 20,7 kil. ; et 26,4 kil. au bout de trois, sept et vingt-huit jours.

Dans l'eau chaude (devals hot bath), le ciment cuit au four rotatif a présenté aussi une grande résistance, le plus souvent entre 20 et 30 kilogrammes, au bout de sept jours.

La résistance du ciment pur est également élevée, 60 à 90 kilogrammes au bout de vingt-huit jours dans l'eau froide et au bout de sept jours dans l'eau chaude.

La résistance à la pression est particulièrement élevée. Il est rare que le mélange de 1 partie de ciment et 3 parties de sable cède à moins de 200 kilogrammes au bout de sept jours et de 300 au bout de vingt-huit jours. En général, on trouve 220 kilogrammes au bout de sept jours et 350 kilogrammes au bout de vingt-huit jours, laps de temps au bout duquel nous avons trouvé parfois 450 kilogrammes.

On ne peut briser les prises de ciment pur dans l'appareil de Amsler-Laffon, elles résistent donc à plus de 660 kilogrammes par centimètre carré, soit au bout de sept, soit au bout de vingt-huit jours.

Le plus souvent, le ciment est cuit dans une atmosphère réductrice. Cela ne provient pas, comme le pense M. Gosslich, d'impéritie dans la direction de l'opération, mais c'est un principe fondamental du procédé. Nous avons aussi employé une flamme oxydante en envoyant dans le four un excès d'air. Le résultat en a été que la zone antérieure était froide et que la zone de chaleur maximum, soit de cuisson, était reportée au delà du milieu du four. La cuisson échappe à une observation serrée, et si le four est trop chaud, il se forme un anneau épais de ciment et l'on doit bientôt arrêter la marche. En revenant au procédé normal, en employant une flamme réductrice, on obtenait une production bien supérieure et nous nous en sommes tenus à cette méthode après avoir reconnu que le plus ou moins haut degré d'oxydabilité des gaz de la combustion n'avait pas d'influence sur la qualité du ciment.

SUCRE ET FERMENTATION

Sur la détermination des pentoses et des pentosanes par distillation avec l'acide chlorhydrique et précipitation du furfurane par la phloroglucine

Par **MM. E. Krœber** et **C. Rimbach**, communiqué par **M. B. Tollens.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1902, p. 477.)

A. Généralités

Les travaux qui suivent ont pour objet une méthode de détermination maintenant bien établie, à ce que je crois, des pentoses et des pentosanes libres ou à l'état naturel.

MM. Rimbach (1) et Krœber (2) ont effectué à nouveau des déterminations analytiques d'après cette méthode, en profitant de l'expérience acquise. Les données bien précises de M. Rimbach ont été complétées et contrôlées par les expériences de M. Krœber, expériences effectuées avec le plus grand soin.

Pour faciliter les travaux de ce genre, Krœber a dressé un tableau qui permet de calculer, pour chaque milligramme de phloroglucine, entre 0,0030 gr. et 0,300 gr. les quantités correspondantes de furfurane, d'arabinose, d'arabane, de xylose, de xylane et de pentoses et pentosanes en général.

Rimbach et Krœber ont appliqué cette méthode de recherche à beaucoup de produits renfermant des pentosanes, naturels ou artificiels et présentant de l'intérêt au point de vue chimique, botanique ou technique et ont rassemblé ainsi beaucoup de données précieuses sur ces composés.

B. Substances employées pour obtenir les chiffres fondamentaux pour la méthode de détermination des pentosanes

a) *Furfurane.* — On a distillé à plusieurs reprises du furfurane à point d'ébullition constant et sans odeur empyreumatique ; du furfurane américain, qui provient de la distillation du bois et qui est excellent pour d'autres emplois, possède une arrière odeur désagréable.

b) *Arabinose de gomme de cerisier.* — On traite la gomme de cerisier pendant 6 à 8 heures, avec de l'acide sulfurique à 5 ou 6 $^0/_0$, sur le bain-marie ; on neutralise ensuite avec du carbonate de chaux et on laisse reposer à douce chaleur, pendant 3 à 4 jours, le liquide filtré. La fermentation s'établit, le galactose et le glucose qui peuvent exister sont détruits. On évapore dans le vide la solution filtrée, on reprend par l'alcool pour éliminer les composés gommeux et on fait cristalliser l'arabinose.

Le pouvoir rotatoire de l'arabinose produite sans ferments est souvent un peu plus faible (+ 103° à + 104°) que celui de l'arabinose ainsi préparée (+ 104° à 105°).

Les essais de Rimbach ont été effectués avec de l'arabinose non purifiée par fermentation, ceux de Krœber, autant que je m'en souviens, avec de l'arabinose purifiée.

c) *Xylose.* — Le xylose employé a été préparé soit par hydrolyse directe de la paille avec de l'acide sulfurique à 3 1/2 $^0/_0$, après purification de la paille par traitements successifs à l'acide sulfurique froid, à l'ammoniaque et à l'eau, soit par hydrolyse de la gomme de bois (xylane) de hêtre, suivant la méthode de Couneler (3) avec de l'acide chlorhydrique. Le pouvoir rotatoire était de + 18°,5 à + 18°,8.

d) *Acide chlorhydrique.* — Rimbach a essayé si, en distillant l'arabinose ou le xylose avec des acides chlorhydriques de densités différentes, on obtenait des rendements variables en furfurane-phloroglucide :

Poids spécifique de l'acide.	1,04	1,06	1,08	1,10	1,12
Phloroglucide formée en employant 2 grammes de : arabinose. .	0,1664	0,1774	0,1826	0,1826	0,1766
Phloroglucide formée en employant 2 grammes de : xylose . . .	0,2044	0,2009	0,2144	0,2117	0,2082

L'acide de densité 1,08 à 1,10 donne donc un peu plus de phloroglucide que l'acide de densité 1,06 et serait, par conséquent, plus avantageux à ce point de vue. Néanmoins, nous avons conservé l'acide $d = 1{,}06$ parce qu'il donne des résultats très réguliers et qu'il avait été employé précédemment.

C. Détail des expériences

a) *Distillation, précipitation de la phloroglucide.* — On a effectué la distillation avec l'acide chlorhydrique de densité 1,06 (12 $^0/_0$ HCl) comme précédemment, en suivant la description donnée dans le *Handbuch über die Untersuchung landw. und gewerbl. wichtiger Stoffe*, IIe éd., p. 223, en ajoutant un bain métallique et rajoutant de l'acide chlorhydrique jusqu'à disparition de la réaction rouge d'acétate d'aniline du distillat.

On mélange ensuite le distillat avec un excès de phloroglucine dissoute dans de l'acide chlorhydrique à 12 $^0/_0$, on complète à 400 centimètres cubes avec de l'acide chlorhydrique également à 12 $^0/_0$ et on laisse reposer 10 à 12 heures.

(1) *Journal für Landwirttschaft*, 1900, p. 357 ; 1901, p. 7.
(2) *Zeits. f. ang. Chemie*, 1899, pp. 33 et 194.
(3) *Chem. Zeit.*, 1892, p. 1719.

Pour les essais avec le furfurane, on ajoutait à 50 centimètres cubes de dissolution aqueuse ou chlorhydrique (Krœber) de ce composé 250 centimètres cubes d'acide à 12 $^0/_0$ et la quantité correspondante de phloroglucine dissoute dans 100 centimètres cubes du même acide.

Comme Krœber l'a vérifié, il est indifférent que la phloroglucine soit pure ou mélangée d'un peu de dirésorcine.

b) *Traitement et propriétés de la phloroglucide.* — Au bout de 14 heures, on rassemble dans un creuset en porcelaine de Gooch garni d'amiante la furfurane-phloroglucide, qui s'est séparée, en opérant avec la trompe et on lave avec 150 centimètres cubes d'eau, en prenant soin que le précipité reste compact et constamment recouvert de liquide ; on achève ensuite d'éliminer l'eau et on porte, pendant 4 heures, dans une étuve à eau à 97-98°.

Rimbach laissait ensuite le creuset recouvert de son couvercle, refroidir dans un dessicateur à acide sulfurique. Krœber a amélioré la méthode en plaçant le creuset, au sortir de l'étuve, dans un verre à peser qu'on laisse refroidir dans le dessicateur et qu'on pèse sans ouvrir. De cette façon, on empêche que la phloroglucide, très hygroscopique attire la moindre trace d'humidité.

Une fois la pesée effectuée, on porte le creuset dans un four à moufle, on calcine jusqu'à ce que la phloroglucide soit totalement brûlée ; après refroidissement, on gratte la surface de l'amiante avec une baguette de verre légèrement chauffée, on replace le creuset dans le flacon à peser et on détermine son poids pour l'expérience suivante.

Quand on a traité l'amiante à l'acide chlorhydrique avant le premier essai, chauffé le creuset au rouge après l'avoir garni et traité à nouveau ensuite à l'acide chlorhydrique, son poids reste constant pendant 5 déterminations et plus.

Krœber a fait une série d'expériences sur les variations de poids de la phloroglucide séchée plus ou moins longtemps et exposée à l'air. Il résulte de ces déterminations qu'une dessication de 4 heures est suffisante, mais qu'en laissant quelques temps le composé à l'air, il augmente notablement de poids.

On a obtenu, par exemple, les résultats suivants :

4 heures de dessication	0,1764 grammes
12 » dans le dessicateur	0,1764 »
5 » de dessication nouvelle	0,1764 »
3 » d'exposition à l'air.	0,1926 »
5 heures 1/2 de dessication nouvelle.	0,1791 »

Une dessication durant 20 à 24 heures, comme l'ont fait Düring et Stift, peut donner des résultats différents si, ainsi que le croient Welbel et Zeisel, il se produit une oxydation.

c) *Composition et formule de la phloroglucide.* — Au cours de ses expériences, Krœber a démontré qu'en mélangeant le furfurane avec la phloroglucine en solution chlorhydrique, à froid, il se produit une phloroglucide d'après l'équation :

$$C^5H^4O^2 + C^6H^6O^3 = C^4H^6O^3 + 2\,H^2O.$$

ou un polymère de ce corps

Pour cela, il a traité une solution chlorhydrique de furfurane par des quantités croissantes, et d'abord insuffisantes, d'une solution de phloroglucine pure. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant.

Les quantités théoriques, d'après l'équation ci-dessus, sont pour 0,516 gr. de furfurane, 0,067 gr. de phloroglucine et 0,1000 gr. de phloroglucide. Les 0,0052 gr. représentent la quantité de phloroglucide restée en solution.

50 c. c. de solution de furfurane à 0,1032 $^0/_0$	Solution de phloroglucine à 0,07 $^0/_0$	Phloroglucide gr.	Phloroglucide + 0,0052 gr gr.	50 c. c. de solution de furfurane à 0,1032 $^0/_0$	Solution de phloroglucine à 0,07 $^0/_0$	Phloroglucide gr.	Phloroglucide + 0,0052 gr. gr.
0,0516	50 ccm 0,035	0,0470	0,0522	0,0516	100 ccm 0,070	0,0936	0,0988
0,0516	50 » 0,035	0,0466	0,0518	0,0516	200 » 0,140	0,0936	0,0988
0,0516	100 » 0,070	0,0933	0,0985	0,0516	200 » 0,140	0,0937	0,0989

Les quantités obtenues avec la quantité convenable de phloroglucine, ou avec un excès de phloroglucine, correspondent presque exactement à la quantité théorique. Les chiffres sont cependant un peu plus faibles. En prenant en considération la coloration brune du précipité, on pourrait admettre qu'il ne se forme pas le composé simple $C^{11}H^6O^3$, mais un produit de polymérisation compliqué, formé avec élimination d'un peu d'eau. Les expériences effectuées avec la moitié de la quantité de phloroglucine nécessaire ont donné sensiblement une quantité moitié moindre de produit.

D. Essais avec le furfurane, l'arabinose et le xylose

Nous avons déjà indiqué le mode opératoire pour ces essais. Rimbach, sans employer le flacon à peser dont nous avons parlé, a obtenu les quantités suivantes de phloroglucide (moyennes de 4 à 9 essais).

Arabinose Grammes	Phloroglucide Grammes	Rapport arabinose : phloroglucide	Xylose Grammes	Phloroglucide Grammes	Xylose : phloroglucide Rapport
0,050	0,0409	1 : 0,818	0,050	0,0496	1 : 0,992
0,100	0,0851	1 : 0,851	0,100	0,1027	1 : 1,027
0,200	0,1772	1 : 0,886	0,200	0,2099	1 : 1,049
0,300	0,2684	1 : 0,895	0,300	0,3216	1 : 1,072
0,400	0,3559	1 : 0,890	0,400	0,4269	1 : 1,067

Krœber, en opérant comme il a été dit, a obtenu les résultats suivants (moyennes de 12 essais).

Furfurane (grammes)	Phloroglucide (grammes)	Rapport Furfurane : Phloroglucide	Arabinose	Phloroglucide	Rapport Arabinose : Phloroglucide
0,025	0,0431	1 : 1,724	0,050	0,0399	1 : 0,798
0,050	0,0911	1 : 1,822	0,100	0,0854	1 : 0,854
0,100	0,1875	1 : 1,875	0,200	0,1764	1 : 0,882
0,150	0,2843	1 : 1,895	0,300	0,2690	1 : 0,897

Xylose	Phloroglucide	Rapport Xylose : phloroglucide
0,050	0,04925	1 : 0,985
0,100	0,1040	1 : 1,040
0,200	0,2137	1 : 1,068
0,250	0,26875	1 : 1,075

Comme on le voit, les différences sont faibles entre les résultats de Krœber et ceux de Rimbach. Ceux de Krœber, en raison des précautions spéciales prises, sont encore plus exacts que ceux de Rimbach.

Le rapport du furfurane, arabinose ou xylose employé à la phloroglucide produite est à peu près constant, mais il varie cependant avec la quantité de substance mise en œuvre.

Nous avons, Krueger et moi (1), fait précédemment la même observation et proposé d'employer des facteurs de réduction variable, suivant la quantité de phloroglucide obtenue.

On pourrait encore procéder de même. Mais il est plus rationnel de mettre en lumière pourquoi on ne trouve pas toujours la même quantité de phloroglucide par unité de *furfurane* (xylose ou arabinose) employée.

E. Solubilité de la phloroglucide

La principale cause de ces différences (à coté de la production de quantités légèrement variables de furfurane à partir des sucres), c'est la solubilité de la phloroglucide.

Rimbach avait calculé que, dans les conditions expérimentales que nous avons indiquées, il restait en solution 0,005 gr. de phloroglucide et Krœber 0,00518 gr. En opérant ensuite sur une même quantité de furfurane et des quantités variant de 50 à 400 centimètres cubes d'acide chlorhydrique $d = 1,06$, Krœber a trouvé qu'il restait en solution 0,00495 gr. de phloroglucide.

Si l'on ajoute aux quantités de phloroglucide obtenues à partir du furfurane 0,0052 on obtient, en fait un rapport très constant entre le furfurane et la phloroglucide.

Furfurane employé (grammes)	Phloroglucide obtenu (grammes)	Phloroglucide + 0,0072 (grammes)	Rapport du furfurane à la phloroglucide
0,025	0,0431	0,0483	1 : 1,932
0,050	0,0911	0,0963	1 : 1,926
0,100	0,1875	0,1927	1 : 1,927
0,150	0,2843	0,2895	1 : 1,930

On obtient un résultat analogue pour l'arabinose et le xylose.

Pentose employé (grammes)	Phloroglucide obtenu (grammes)	Phloroglucide + 0,0052 (grammes)	Rapport du phloroglucide au pentose
a) *Arabinose*			
0,050	0,0399	0,0451	1 : 1,1086
0,100	0,0854	0,0906	1 : 1,1038
0,200	0,1764	0,1816	1 : 1,1013
0,300	0,2690	0,2742	1 : 1,0941

(1) *Zeits. f. ang. Chemie*, 1896, p. 40.

b) *Xylose*

0,050	0,04925	0,05445	1 : 0,9183
0,100	0,1080	0,1092	1 : 0,9158
0,200	0,2137	0,2189	1 : 0,9137
0.250	0,26875	0,27395	1 : 0,9302

A partir de ces chiffres, on peut établir des formules renfermant à la fois le terme additionnel et le facteur de proportionnalité. On aura par exemple, si a est le poids de phloroglucide obtenu :

$$\text{Arabinose} = (a + 0{,}0052)\ 1{,}1086 \text{ à } 1{,}10941$$
$$\text{Xylose} = (a + 0{,}0052)\ 0{,}9183 \text{ à } 0{,}9302$$

F. Tableaux et calculs de Krœber

Mais il est plus simple de se servir d'un tableau calculé par Krœber à partir de ses résultats expérimentaux. Ce tableau indique directement la quantité de furfurane, xylose ou arabinose, correspondant à un poids donné de phloroglucide, à condition d'opérer de la même façon que Krœber.

Dans ce tableau, on a indiqué également les quantités de xylane et d'arabane, calculées à partir du rapport $C^5H^{10}O^5$: $C^5H^8O^4$ des pentoses correspondant à ces pentosanes, et aussi les pentoses et pentosanes en général, en prenant la moyenne des facteurs pour l'arabinose et le xylose d'une part, et de l'arabane et du xylane d'autre part. On emploiera ces derniers chiffres lorsqu'on ne saura pas laquelle des combinaisons renferme le composé étudié, ce qui sera généralement le cas. A moins que l'on ait affaire à des gommes renfermant exclusivement de l'arabane ou à de la paille qui ne renferment presque que du xylane, on se rapprochera plus de la vérité en opérant ainsi qu'en admettant qu'il n'existe que l'une de ces combinaisons.

Ce tableau ayant été calculé (1) pour chaque milligramme de phloroglucide entre 30 et 300 milligrammes, il dépasserait les limites de cet article et nous n'en donnerons qu'un extrait.

Phloroglucide	Furfurane	Arabinose	Arabane	Xylose	Xylane	Pentoses	Pentosanes
0,030	0,0182	0,0391	0,0344	0,0324	0,0285	0,0385	0,8315
0,050	0,0286	0,0611	0,0538	0,0507	0,0446	0,0559	0,0492
0.074	0,0455	0,0875	0,0770	0,0726	0,0639	0,0801	0,0700
0,100	0,0546	0,1161	0,1022	0,0964	0,0848	0,1063	0,0935
0,169	0,0904	0,1919	0,1688	0,1592	0,1401	0,1756	0,1546
0,200	0,1065	0,2250	0,1984	0,1874	0,1649	0,2065	0,1817
0,300	0,1581	0,3335	0,2935	0,2784	0,2450	0,3060	0,2693

Dans la plupart des cas on aura affaire à des quantités de phloroglucide comprises dans ce tableau. Sinon on emploiera les facteurs de réduction suivants pour multiplier le poids de phloroglucide augmenté de 0,0052 gr.

Facteurs pour des quantités de phloroglucide	Furfurane	Arabinose	Arabane	Xylose	Xylane	Pentoses	Pentosanes
Au-dessous de 0,030 gr. . .	0,517	1,111	0,977	0,920	0,810	1,017	0,895
Au-dessus de 0,300 gr. . .	0,518	1,093	0,962	0,912	0,808	1,003	0,882

Il y a quelques différences entre les nombres de ces tableaux et ceux donnés précédemment par Kraeger et Tollens (2), ainsi que dans le mode de calcul ; on aura par exemple :

Phloroglucide grammes	D'après le tableau de Krœber				D'après l'ancien mode de calcul			
	Furfurane grammes	Arabinose grammes	Xylose grammes	Pentosanes grammes	Furfurane grammes	Arabinose grammes	Xylose grammes	Pentosanes grammes
0,100	0,0546	0,1161	0,0964	0,0935	0,0554	0,1057	0,0859	0 0846
0,200	0,1065	0,2255	0,1874	0,1817	0,1099	0 2238	0,1900	0,1870
0,300	0,1581	0,3335	0,2784	0,2693	0,1583	0,3476	0,2825	0,2781

D'après les résultats de Krœber et de Rimbach, les quantités de pentose et de pentosane correspondant à la phloroglucide sont, le plus souvent, un peu plus faible que celles admises auparavant. Cela peut provenir de ce que la purification des matières premières a été effectuée avec plus de soin encore et des améliorations apportées à la détermination du poids de la phloroglucide. La concordance entre les résultats de Rimbach et ceux de Krœber est tout en faveur des nouvelles données.

(1) *Journal f. Landw.*, 1900, p. 379.
(2) *Zeits. f. ang. Chemie*, 1896, pp 33 et 194.
(3) C'est pour cette raison que Cross et Bevan, ainsi que Stoklasa, rejettent l'expression « pentosanes » et lui substituent le terme « furfuroïdes ». Nous pensons qu'on peut conserver la première dénomination qui s'est implantée dans la nomenclature.

Bien que ces facteurs et ce tableau permettent de déterminer, par la méthode à l'acide chlorhydrique et à la phloroglucine, le furfurane, l'arabane, le xylane et les pentoses, avec une exactitude que l'on n'avait pas encore obtenue, il faut cependant remarquer que, telle quelle, cette méthode n'est pas absolument rigoureuse et que ce n'est qu'une méthode conventionnelle. Mais on n'en a pas d'autre à lui substituer actuellement.

Il faut toujours tenir compte du fait qu'il n'y a pas que les pentosanes qui fournissent du furfurane dans nos conditions opératoires. D'autres composés des produits naturels, l'oxycellulose et l'acide glucuronique peuvent donner la même réaction (1). On peut également se trouver en présence de méthylpentosanes qui fournissent du méthylfurfurane lors de la distillation avec l'acide chlorhydrique. Et ce composé forme également une phloroglucide qui fausserait les résultats.

Tout cela n'empêche pas l'emploi de ce procédé comme méthode de convention.

En suivant les indications de Krœber, on obtiendra des résultats généralement constants.

Formation bactérienne d'ammoniaque dans les eaux résiduelles de sucraterie

Par **M. Andrlik.**

(*Zuck. Ind. in Bohm.*, XXVII, p. 109).

En dehors de l'utilisation comme engrais, on a cherché, pour les eaux résiduelles de sucraterie, divers usages, notamment la transformation de leur azote (14,5 % de la matière sèche) en composés cyanés, mais ces changements ne paraissent pas avoir réussi. Là, en distillant les eaux résiduelles et en recueillant les produits volatils, on a, à l'état d'ammoniaque, une partie seulement de l'azote, le reste étant engagé dans des combinaisons aminées.

Il serait évidemment avantageux de pouvoir extraire l'azote des eaux résiduelles sans avoir besoin de le concentrer et de le distiller à sec.

Nous avons pensé à des agents biologiques et nous avons cherché des bactéries capables de transformer en ammoniaque l'azote des eaux résiduelles ; théoriquement une telle attaque est possible.

On a essayé d'abord l'action de diverses espèces bactériennes sur des eaux résiduaires à 12-8 Ball., neutralisées et stérilisées. La production d'ammoniaque est faible dans tous les essais ; le seul Bacillus-Proteus change en ammoniaque 14 % de l'azote total ; la concentration est certainement trop forte, car la dose d'ammoniaque formée n'augmente que d'une façon insignifiante après trois nouveaux mois de contact.

En opérant sur les eaux préalablement diluées, on trouve, après trois mois :

	Azote ammoniacal formé % azote total
1. Bac. Proteus vulgaris	47,3
2. » Megatherium	62,3
3. » Rhamosus	38,1
4. » Mycoïdes	34,1
5. » Sablilis	31,0
6. Mélange de 2 à 5	44,8

Avec des eaux diluées, la formation d'ammoniaque est fortement accrue, mais le temps nécessaire est beaucoup trop long, pour permettre une application pratique. Nous faisons donc d'autres recherches avec de nouvelles espèces bactériennes et en faisant varier les conditions de température et de concentration.

En étudiant les solutions précédentes au point de vue des formes d'azote, on constate qu'avec l'ammoniaque, il s'est formé des proportions plus ou moins fortes d'amines, et surtout quand la transformation de l'azote était la plus vive.

L'accroissement d'amines, pour une ammonisation énergique, est, sans aucun doute, en relation avec la décomposition de la bétaïne, et, en effet, il reste alors des traces seulement d'azote précipitable par l'acide phosphotungstique.

On a trouvé dans les essais faits avec les espèces précédentes :

Mélange de cultures sauf Bac. Proteus vulgaris	% Azote transformé en AzH^3	en amines
1. Après 1 mois	88,4	11,6
2. » 3 »	62,3	37,7
3. Bac. Proteus vulgaris	37,8	62,2
4. » Mycoïdes	90,2	9,8
5. » Rhamosus	92,0	8,0
6. » Megatherium	54,8	45,2

(1) Cf. Widtsoe et Tollen. — *Ber. d. d. Chem. Ges.*, **33**, p. 142 ; Votocek, *Oesterr. Ung. Zeits. f. Zucker Industrie u. Landw.*, 1899, p. 123 ; Sollied. — *Chem. Zeitung*, 1901, n° 101.

Il est à noter que l'azote précipitable par l'acide phosphotungstique était réduit à des traces ; on trouve, en effet, pour cette forme d'azote

Initial	Après développement bactérien	Diminution
0,153 gr.	0,039	74,54 %
0,122 »	0,028	77,0 »

Les produits azotés volatils formés comprennent de l'ammoniaque et des amines ; or, les chlorures de ces amines étant solubles dans le chloroforme, on a sûrement affaire à de la di ou triméthylamine et l'étude du chloroplatinate montre qu'il s'agit de triméthylamine. On peut donc représenter de la façon suivante la composition comme azote : pour l'essai n° 6, par exemple :

	Initial	Après 3 mois culture	% de l'azote total
Azote total	0,263	0,241	91,4
» de la bétaine	0,122	0,028	10,6
» ammoniacal	0,003	0,090	34,1
» de la triméthylamine	0,000	0,061	23,1
» des autres amines	0,000	0,013	3,0
» des acides amidés, etc.	0,138	0,049	18,6

On voit bien la transformation biologique des eaux résiduelles.

On a étudié aussi les acides extractibles par l'éther, l'acide augmente par l'attaque des ferments et ceux-ci donnent surtout des acides entraînables par la vapeur d'eau ; sur 100 centimètres cubes de liquide initial, avant ensemencement, l'acidité des acides extractibles par l'éther était de 100 centimètres cubes KOH N/10, dont 36 centimètres cubes répondaient aux acides volatils ; ceux-ci représentent donc 1/3 des acides extractibles par l'éther :

	Acidité en c. c. KOH N/10 extraite par éther	Acidité volatile
Bac. Proteus	162	149
» Megatherium	181	150
Sans ensemencement	100	36

Les acides volatils ont donc beaucoup augmenté et forment 83 centimètres cubes, respectivement 92 % du taux d'acidité totale extractible par l'éther. Le sel de baryum contient 50,1 % de baryum, tandis que l'acétate répondait à 53,7 %.

Il résulte de là que l'emploi des espèces étudiées ne conduit pas à une transformation industrielle ; le ferment le plus actif est le Bacillus Megatherium qui conduit à changer en combinaisons volatiles 62 % de l'azote initial ; mais il se forme non seulement de l'ammoniaque, mais encore des amines et principalement de la triméthylamine ; la création d'amine est en rapport seulement avec la destruction de la bétaïne.

Les acides extractibles par l'éther augmentent, en général, si l'on considère seulement leur acidité, l'accroissement porte spécialement sur les éthers solubles dans l'éther et entraînés par la vapeur d'eau ; cette catégorie augmente d'environ 30 %.

Contribution à la chimie de la levure.

Par le Dr **Th. Sedlmayr.**

(*Zeits. f. ges. Brauwesen*, 1903, p. 380.)

Depuis quelques années, on cherche à utiliser la levure et nous avons vu paraître de nombreux produits soit succédanés des extraits de viande, soit préparations médicinales. On sait encore peu de chose sur la composition de ces substances ; le présent travail est une petite contribution à ce chapitre compliqué. Je me suis borné à examiner l'extrait alcoolique de la levure, obtenu en traitant de la levure vivante et fraîche par de l'alcool fort. On pouvait admettre que l'alcool tuerait rapidement la levure et que les transformations enzymatiques, notamment celles dues à la diastase protéolytique, seraient fortement réduites, sinon supprimées, il était aussi permis d'espérer que la composition de l'extrait alcoolique serait relativement simple et pourrait fournir des indications sur les éléments du protoplasma.

Sur la composition de l'extrait alcoolique de levure, il existe un travail d'importance de Nœgeli et Lœw, mais il ne renseigne pas sur l'état physiologique de la levure employée par ces auteurs ; ceux-ci n'ont pas trouvé de lécithine, tandis que Hoppe-Seyler supposait que la lécithine devait exister en quantités non négligeables.

Il n'est pas inadmissible que dans la levure étudiée par Nœgeli et Lœw, la lécithine avait déjà été détruite plus ou moins totalement ; j'ai souvent constaté que dans les levures vieilles, on trouvait beaucoup moins de cette substance.

Les auteurs signalés ont trouvé, dans l'extrait alcoolique, des substances (peptone, acide succinique, glucose, glycérine, leucine) qui répondent à un état de décomposition déjà avancé.

La méthode employée par Nœgeli et Lœw pour doser la matière grasse consiste à détruire la membrane cellulaire par ébullition avec l'acide chlorhydrique concentré, et à doser ensuite les acides gras. S'il y a de la lécithine ou de la lécithalbumine, on dose ainsi, en même temps, les acides gras répondant à ces substances, et on trouve des chiffres trop élevés.

J'ai pris comme matière première de la levure de brasserie, et au moment où elle est solide et compacte on la délaie dans beaucoup d'eau glacée et on tamise à travers un tamis très fin, pour éliminer toutes les impuretés. On laisse déposer, et on renouvelle l'eau, plusieurs fois ; la levure ainsi purifiée est pressée de façon à obtenir des gâteaux contenant 75-80 °/₀ eau. Il faut les arroser de suite d'alcool pour éviter les transformations dans l'intérieur de la cellule. Par kilogramme de levure, on ajoute 1 litre d'alcool à 96 °/₀ et on agite. Après 6 heures environ, on sépare par filtration, un liquide fluorescent jaune vert. La levure est alors épuisée par l'alcool à 80 °/₀ à une température de 70°.

Les extraits chauds laissent déposer par refroidissement des flocons blancs assez abondants, qui sont surtout formés de lécithine impure, mélangée à d'autres substances.

Les extraits alcooliques, chauds et froids, sont réunis pour séparer les précipités formés et on évapore dans le vide, de préférence en employant un appareil continu, et jusqu'à environ 1/3 du volume primitif. Si l'on opère à température assez basse, avec une bonne pompe à air, on peut éviter la mousse.

L'extrait concentré est agité avec de l'éther et si la couche inférieure ne devient pas claire, on ajoute un peu d'alcool. On agite, jusqu'au moment où l'éther ne dissout plus rien. L'éther et la couche aqueuse sont évaporés séparément et on obtient ainsi deux produits :

1° Résidu de l'extrait éthéré, lécithine brute.

2° Résidu de la couche aqueuse, formé par un corps analogue à de la peptone, un hydrate de carbone et des sels. Nous le désignons comme substance peptonoïde.

La lécithine brute représente une masse de consistance sirupeuse. La matière brûle avec une flamme blanche et le goût typique des matières albuminoïdes. Les cendres contiennent de l'acide phosphorique. Le produit est assez soluble dans l'éther, le chloroforme, la benzine, mais la solution est louche. Dans l'alcool à 85 °/₀, on a un liquide clair.

Des solutions chloroformiques ou benzéniques l'acétone précipite une partie de la matière. Une solution alcoolique de chlorure de cadmium donne un précipité blanc dans le liquide alcoolique de lécithine brute.

La substance peptonoïde est jaune brun, très soluble dans l'eau et possède un goût de rôti. La solution a presque les mêmes propriétés organoleptiques que le bouillon.

On rappelle que les lécithines peuvent être considérées comme des éthers glycériques d'acides gras et d'acide phosphorique : celui-ci est de son côté encore combiné à une base, la choline, par exemple.

On a isolé la lécithine de diverses substances, et par des procédés variés, par précipitation d'une solution alcoolique, par refroidissement ou par une solution de chlorure de cadmium, le précipité cadmique obtenu étant décomposé par le carbonate d'ammoniaque.

Le dosage se fait, suivant Hoppe-Seyler, en extrayant à l'éther la substance étudiée, et en faisant bouillir avec la potasse alcoolique le résidu après évaporation de l'éther ; après avoir distillé l'alcool, on reprend par l'eau, et on agite avec de l'éther, pour éliminer la cholestérine ; la solution aqueuse retient l'acide glycéro-phosphorique : on la décompose par l'acide chlorhydrique, on élimine les acides gras par l'éther, et le résidu est attaqué par le nitrate de potasse et la soude fondante. Sur la fusion on dose d'acide phosphorique.

Ces procédés donnent l'acide phosphorique, non seulement des lécithines, mais encore de toutes les combinaisons phosphorées solubles dans l'éther ; on connaît par exemple la pécorine de Drechtel, la myéline et les phosphalides de Thudichum, etc.

Il serait plus exact de déduire la lécithine de la quantité de choline, comme l'a fait Kjeldahl pour la bière (*Ges. Br.*, 1891, 411) ; mais cette méthode même présente des défauts ; en effet, la lécithine n'est pas si facilement décomposée complètement qu'on le suppose, et pour cela, on doit employer des moyens très énergiques, qui attaquent une partie de la choline.

Pour en revenir à la lécithine de la levure, on a fait les recherches suivantes :

1° On essaie de précipiter la lécithine par une solution alcoolique de chlorure de cadmium.

2° On essaie de précipiter la lécithine par refroidissement de la solution alcoolique à — 10 ou — 12° et de séparer la lécithine des matières déposées, par une extraction à l'éther.

3° On agite avec de l'éther la solution alcoolique, évaporée partiellement, et on obtient la lécithine par évaporation de l'éther.

Dans ce procédé : 1° les rendements étaient mauvais ; en décomposant le précipité cadmique par le carbonate d'ammoniaque la décomposition était incomplète et avec l'acide sulfhydrique elle allait trop loin. Le procédé par le chlorure de cadmium paraît donc imparfait.

La méthode 2 ne fournit pas de meilleurs résultats, le précipité par refroidissemeut est gluant, se colore à l'air en brun par l'éther, on en retire de la lécithine, mais mélangée à des masses azotées qu'il est difficile d'éliminer.

Le procédé auquel je me suis arrêté, consiste à épuiser par l'éther l'extrait alcoolique concentré dans le vide, et cela jusqu'à ce que l'éther n'enlève plus rien. Si la couche aqueuse n'est pas parfaitement claire, on ajoute un peu d'alcool. On distille les liquides éthérés et on reprend le résidu par l'éther qui dissout presque tout, on filtre, et on ajoute du sulfate de soude fondu et pulvérisé, pour déshydrater

le mieux possible l'éther. On filtre encore et on répète l'opération ; l'éther est évaporé dans un courant d'air séché par du chlorure de calcium, précaution nécessaire, la lécithine absorbant faiblement l'eau. Le résidu de cette évaporation est redissous par le chloroforme, la solution filtrée précipitée par l'acétone ; on obtient ainsi des flocons blancs, qu'on laisse déposer et lave à l'acétone, puis on met dans un exsiccateur. La matière cireuse se durcit avec le temps et peut se pulvériser, elle est fort hygroscopique.

Pour déterminer les acides gras, pouvant se trouver dans cette préparation de lécithine, on en saponifie une partie par la potasse alcoolique, et après élimination de l'alcool, on précipite les acides gras par l'acide sulfurique; on purifie ces acides par recristallisation répétées. Le nombre d'acidité indique qu'il s'agit d'un acide à 16 atomes de carbone, et le point de fusion étant de 61°, c'est l'acide palmitique seul.

Dans le liquide séparé des acides gras, j'ai identifié la choline, comme périodure, précipité par l'iode. Nous avons donc une lécithine dipalmitique de la choline.

Toutes les analyses montrent que le produit contient des albuminoïdes ou que la lécithine existe à l'état de lécithine-albumine, au moins en partie.

Pour obtenir la lécithine aussi pure que possible, on a déshydraté 2 et 3 fois par le sulfate de soude anhydre, puis filtré six ou huit fois. La solution éthérée n'étant pas encore claire, on l'évapore et on reprend par la benzine ; la solution benzénique, séchée plusieurs fois, est faiblement opaline ; on la précipite par l'acétone et l'analyse donne :

	Trouvé	Calculé pour une lécithine dipalmitique-choline
Az	1,99	1,84
P^2O^5	9,30	9,45

Le fait que la séparation de la lécithine et des albuminoïdes est presque impossible, et que la lécithine brute se dissout beaucoup moins dans l'alcool absolu que dans l'alcool à 80 °/₀ a inspiré à Hoppe-Seyler et plus tard à Liebermann, l'idée que la lécithine n'était pas libre, mais combinée à des albuminoïdes sous forme de lécithine-albumine.

Si l'on évapore, le mélange de benzine et d'acétone d'où la lécithine a été précipitée, on obtient une masse brune, sirupeuse, fluorescente ; cette masse est aisément soluble dans l'éther, l'alcool et même l'alcool étendu, mais en ajoutant de l'eau à cette dernière solution, la matière se précipite. En chauffant avec du sulfate acide de potassium, on a une forte réaction d'acroléine.

La dose d'acide phosphorique ne dépassant pas 0,02 °/₀, on ne peut songer à une combinaison phosphorique analogue à la lécithine. L'humidité étant de 5,5 °/₀ l'acidité libre indique 55 °/₀ d'acides gras, calculés en acide palmitique et la saponification répond à 28 °/₀ acides gras combinés. Le taux d'azote de 1,32 °/₀ répond surtout à de la choline, celle-ci ayant pu être caractérisée.

Le rendement de la lécithine brute en lécithine pure est d'environ 50 °/₀, d'ailleurs variable, et comme on a environ 4 °/₀ de lécithine brute du poids de la levure sèche, on peut admettre que la levure contient 2 °/₀ de lécithine °/₀ de la matière sèche.

2° *Couche aqueuse séparée de l'éther.* — Par évaporation, on a une masse brune sirupeuse, ne montrant aucun indice de cristallisation. On reprend par l'éther pour éliminer les dernières traces de lécithine, puis par l'eau.

Pendant l'évaporation, il se précipite un peu d'un corps insoluble dans l'alcool et presque insoluble dans l'eau, noircissant par dessiccation, donnant les résidus des albuminoïdes et contenant du soufre. C'est donc une matière albuminoïde, qui était soluble seulement dans l'alcool étendu, ou s'est formée par décomposition pendant l'évaporation.

Le filtrat de cette matière est évaporée à consistance sirupeuse, l'alcool en précipite une matière d'abord floconneuse, qui se dépose, et devient filante en la broyant et triturant ; en traitant par l'alcool cette masse devient cassante et peut se broyer ; la poudre obtenue ressemble à une dextrine.

Cette matière a comme composition : 8,5 °/₀ azote et 23 °/₀ cendres, soit 11 °/₀ azote pour la matière sèche.

La dose d'azote est donc inférieure à celle des albuminoïdes.

Le chlorure ferrique, le chlorure de mercure, le nitrate de mercure, l'acétate de plomb, l'acide phosphotungstique, le tanin donnent des précipités abondants. Les ferrocyanures, les acides trichloracétique, picrique, acétique sont sans action, le réactif de Millon donne une réaction faible et la réaction du biuret donne une teinte faiblement rouge.

D'autre part, le corps donne avec tant d'intensité la réaction de Molisch avec l'α-naphtol, que la présence d'un hydrate de carbone est certaine, et en effet, il y a réduction de la liqueur de Fehling. Après inversion par l'acide chlorhydrique, on obtient, après inversion, l'osazone du dextrose et peut-être des osazones de pentoses. La dose d'hydrate de carbone, calculée en dextrine sur la matière privée de cendres varie de 16,6 à 27 °/₀.

L'auteur conclut à l'existence d'une combinaison d'un hydrate de carbone et de matière azotée, combinaison qu'il rapproche de la pseudomucine.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 6 juillet. — Le Secrétaire perpétuel fait part à l'Académie de la perte qu'elle vient d'éprouver dans la personne de M. J. W. Gibbs, correspondant pour la section de mécanique, décédé à New-Haven (Connecticut) le 28 avril 1903, et insiste sur l'importance de ses travaux de chimie mathématique.

— Sur un mode simple d'écoulement des nappes d'eau d'infiltration à lit horizontal avec rebord vertical tout autour, lorsqu'une partie de ce rebord est enlevé depuis la surface jusqu'au fond. Note de M. Boussinesq.

— Sur de nouvelles synthèses effectuées au moyen de molécules renfermant le groupe méthylène associé à un ou deux radicaux négatifs. Action de l'épichlorhydrine sur les éthers acétonedicarboniques sodés III Note de MM. Haller et March.

Par l'action de l'épichlorhydrine sur les acétones–dicarbonates d'éthyle ou de méthyle on obtient des cétolactones de formule :

```
CO — CH² — CO²R
|
CH — CH² — CH — CH²Cl
|           |
CO ———————— O
```

Ces combinaisons éthérifiées donnent des composés hydrofurfuraniques chlorés répondant à la formule :

```
CH³
|
C — O
||     \
C — CH²CH — CH²Cl
|
CO²C²H⁵
```

Chauffés une solution étendue contenant une quantité de carbonate de potasse équimoléculaire, il y a dégagement de gaz carbonique et production des corps $C^9H^{12}O^3$: Copulés avec les chlorures de diazobenzène et de p-diazotoluène ils donnent des hydrazones.

— De l'action du sérum humain sur les Trypanosomes du Nagana du Caderas et du Surra. Note de M. A. Laveran.

Le sérum humain paraît avoir un effet immunisant contre le Nagana, le Caderas et le Surra. (Il serait intéressant de rechercher si le sérum des carnivores ne serait pas immunisant puisque le sérum de singes anthropomorphes ne paraît pas avoir cette action, les singes étant frugivores, tandis que l'homme est omnivore.)

— Remarques sur la formation du pollen chez les asclépiadées. Note de M. Guignard.

— Sur un moyen rapide d'obtenir le plan d'un terrain en pays de plaines, d'après une vue photographique prise en ballon. Note de M. Laussedat.

— Expériences sur la résistance de l'air, par M. G. Eiffel.

Le coefficient K désignant la pression par mètre carré à la vitesse d'un mètre par seconde croît avec la surface et, à surface égale, augmente avec le périmètre p.

$$K = 0{,}032 + 0{,}022\,p.$$

— M. Fraichet adresse un Mémoire portant pour titre : « Nouvelle méthode d'essai des métaux magnétiques ».

— M. Arnaud adresse un Mémoire intitulé : « Etude sur quelques Rosacées, ou plantes prétendues telles.

— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance un opuscule de M. Ch. Lallemand intitulé : « Volcans et tremblements de terre, leurs relations avec la figure du globe. »

— Perturbations séculaires d'importance secondaire. Note de M. J. Mascart.

— Sur les lignes de courbure de certaines surfaces. Note de M. Butel.

— Sur les groupes de Mathieu. Note de M. Séguier.

— Sur les fonctions fondamentales de M. Poincaré et la méthode de Neumann, pour une frontière de polygones, curvilignes. Note de M. Zaremba.

— Sur les caractères des voyelles, les gammes vocaliques et leurs intervalles. Note de M. l'abbé Rousselot.

— Sur une espèce d'oscillation de la perception chromatique. Note de M. Maltézos.

— Conséquences de la théorie des aciers au nickel. Note de M. Ch. Ed. Guillaume.

Il résulte de cette note que les anomalies réversibles sont le résultat nécessaire de la dissémination du fer dans un solvant constitué par un métal magnétique à température de transformation plus basse que celle du fer. Le nickel étant le seul dans ce cas, les aciers au nickel sont seuls susceptibles de posséder les propriétés exceptionnelles qu'ils ont montrées à l'expérience.

— Sur la diminution du potentiel pour tout changement spontané dans un milieu de température et de pression constantes. Note de M. Ariès.

— Action de l'iode sur les pellicules de cuivre obtenues par ionoplastie. Note de M. Houllevigue.

En résumé on peut conclure de cette note que la plus petite molécule de cuivre capable d'agir chimiquement sur la vapeur d'iode a des dimensions de 40 $\mu\mu$; son poids est de l'ordre de 5×10^{-13} milligrammes.

— Simplification de l'analyse des silicates par l'emploi de l'acide formique. Note de M. Leclére.

On ajoute à la solution provenant du traitement par l'eau du produit obtenu dans l'attaque des silicates une proportion d'acide formique telle que la liqueur contienne facilement 5 % de cet acide et l'on maintient à 100° pendant 2 jours. La silice et l'acide titanique se précipitent entièrement sans passer par l'état gélatineux, on précipite ensuite le fer et l'alumine à l'état de formiate par l'ammoniaque.

— Sur les conditions de production et de stabilité de l'acide hyposulfureux. Note de M. Aloy.

On peut produire rapidement l'acide hyposulfureux par l'action d'une solution alcoolique de gaz sulfureux sur le soufre.

La présence de l'alcool et des sels neutres augmente la stabilité de l'acide hyposulfureux; la présence des acides et l'action des rayons placés facilitent sa décomposition. Le mode de destruction de l'acide dépend de la proportion d'acide sulfureux existant dans la solution.

— Sur l'éthérification des hydracides. Note de M. Villiers.

— Sur l'acétylène bibromé, purification, cryoscopie, analyse. Note de M. Lemoult.

L'acétylène bibromé s'obtient à l'état pur par l'action de la potasse alcoolique sur l'éthylène tribromé et fractionnement au moment de la préparation. Ce corps répond à la formule CBr = CBr.

— Sur la lactase. Note de MM. Bourquelot et Hérissey.

On peut rencontrer la lactase accompagnant l'émulsine (amandes diverses, rosacées, etc. l'émulsine sans lactase (*Aspergillus. Polyporus-sulfureus*) feuilles de laurier cerise) et enfin la lactase sans émulsine (képhir), tous ces faits sont d'accord avec l'hypothèse de l'individualité des deux ferments.

— Action du sodium sur le tétrachlorure de carbone et la benzine chlorée ; formation du triphénylméthane et de l'hexaphénylméthane. Note de M. Jules Schmidlin.

Dans l'action du sodium sur le tétrachlorure de carbone et le benzène chloré on n'obtient pas de tétraphénylméthane mais du triphénylméthane et de l'hexaphényléthane. Il semble que dans cette réaction l'action du sodium s'arrête au chlorure du triphénylméthane et que son action ultérieure se borne à lier les molécules identiques et à former, d'une part, avec le benzène chloré, du diphényle et d'autre part de l'hexaphénylméthane avec le chlorure du triphénylméthane.

— Préparation des alcools primaires au moyen des acides correspondants. Note de MM. Bouveault et Blanc.

La méthode de réduction décrite dans une note récente (*C. R.* t. CXXXVI, p. 1676) s'applique aussi bien aux acides du poids moléculaire le plus faible qu'à ceux qui sont les plus avancés dans la série; mais dans ces cas comme dans l'autre on rencontre des difficultés expérimentales sérieuses. Les éthers de l'acide benzoïque et de ses homologues à carboxyle fixé au noyau sont jusqu'ici les seuls que la méthode n'ait pas permis de réduire.

— Oxyde d'éthylène du β-cyclohexanediol 1-2 et dérivés. Note de M. L. Brunel.

On obtient cet oxyde en traitant l'iodhydrine $OHC^6H^{10}I$ en solution dans l'éther sec par la potasse fondue pulvérisée. C'est un liquide incolore de densité 0,9950 à 15° bouillant 131°,5 sous 760 millimètres. Traité par l'hydrogène en présence du nickel réduit, il fournit le cyclohexanol; par l'action de l'eau, il donne le β-orthocyclohexanediol. Avec le bisulfite de soude on obtient un orthocyclohexanolsulfonate.

— Sur la teneur des vins mistelles et des autres vins en acides solubles dans l'éther comme moyen de différenciation. Note de M. Ch. Blarez.

Il résulte de cette note qu'il y a des différences importantes entre les mistelles et les vins au point de vue de la proportion des acides solubles dans l'éther les mistelles ne renfermant qu'environ le tiers de la quantité d'acides solubles dans l'éther contenue dans les autres vins.

— Chaleur de neutralisation de l'acide ferrocyanhydrique. Chaleur de formation de ses combinaisons avec l'éther et l'acétone. Note de MM. Chrétien et Guinchant.

La chaleur de neutralisation de l'acide ferrocyanhydrique, 1 molécule pour 4 molécules de potasse, est égale à 57,9 cal. à + 12°. La combinaison d'une molécule d'acide ferrocyanhydrique solide avec l'éther en vapeur dégage 11 calories par molécule d'éther fixée. La combinaison de l'acide ferrocyanhydrique, solide avec l'acétone en vapeur dégage 9,7 cal. par molécule d'acétone.

— Sur les acides gras de la lécithine de l'œuf. Note de M. Cousin.

Dans la lécithine de l'œuf, outre les lécithines déjà déterminées, on trouve un produit du même ordre dérivé de l'acide linoléique.

— Injection intraveineuse de glycérine ; dosage de la glycérine dans le sang, élimination par l'urine. Note de M. Nicloux.

— Les hydrates de carbone de l'orge, leur transformation au cours de la germination industrielle. Note de M. Lindet.

L'orge pendant germination contient de la lévosine de Tanret, des gommes qui sont la β-amylane de O'Sullivan, qui par hydrolyse donne des sucres en C^5, de l'α-galactane identique à la galactine de Müntz qui se dédouble en donnant du galactose et probablement du lévulose. Il n'existe ni maltose, ni dextrine. Le saccharose augmente, par suite de la transformation de l'amidon.

— Recherches sur la constitution et sur la structure des fibres cardiaques chez les vertébrés inférieurs. Note de M. Marceau.

— Sur la capsule surrénale des amphibiens. Note de M. Grynfeldt.

— La segmentation parthénogénétique expérimentale chez l'œuf de *Petromyzon* Planeri. Note de M. Bataillon.

— Le mériphyte chez les Cycadacées. Note de M. Matte.

— Sur deux horizons à Céphalopodes du Dévonien supérieur dans le Sahara Oranais. Note de M. Emile Haug.

On connaît aujourd'hui dans le Sahara Oranais, grâce aux explorations de M. Gautier, deux niveaux fossilifères du Dévonien supérieur, nettement définis par des faunes riches et bien caractéristiques. Leurs affinités paléontologiques avec les couches de même âge de l'Allemagne centrale sont tout à

fait remarquables et accentuent encore le caractère « hercynien » ou mieux « armoricain varisque » des chaînes paléozoïques du Sahara septentrional sur lequel plusieurs auteurs ont déjà insisté.

— Sur les variations de la Meuse à l'époque quaternaire. Note de M. Paul Bois.

— Sur la rétrogradation de l'empois d'amidon. Note de M. Maquenne.

— Sur une bactérie oxydante, son action sur l'alcool et la glycérine. Note de M. Sazerac.

Il existe dans certains vinaigres un microbe oxydant, tout différent, par sa forme et l'apparence de ses cultures, de la bactérie du sorbose et capable de transformer la glycérine en dioxycétone. Ce microbe se distingue, en outre, des microbes du vinaigre décrits jusqu'ici par son faible pouvoir acétifiant.

— De la production du glucose sous l'influence de la vie asphyxique, par les tissus du *Bombyx muri* aux diverses phases de son évolution. Note de M. Maignon.

— Sur la production d'hydrogène sulfuré par les extraits d'organes et les matières albuminoïdes en général. Note de MM. Abelous et Ribaut.

— Etude de la circulation marine. Note de M. J. Thoulet.

— M. Genin adresse une note intitulée : « Calcul rapide du mouillage et de l'écrémage du lait ».

Séance du 13 juillet. — Sur la stabilité d'un certain mode d'écoulement d'une nappe d'eau d'infiltration. Note de M. Boussinesq.

— Sur les mouvements de torsion de l'œil pendant la rotation de la tête. Note de M. Yves Delage.

— M. Alfred Picard présente à l'Académie le troisième volume de son rapport général sur l'Exposition universelle de 1900.

— Sur l'habillage des surfaces. Note de M. Servant.

— Sur la mesure des coefficients de self induction. Note de M. Dongier.

— Combinaison de l'acide sulfurique et du sulfate ferrique. Note de M. Recoura.

Le sulfate ferrique anhydre se combine très facilement avec l'acide sulfurique, en donnant naissance à un acide qui provient de l'union d'une molécule de sulfate ferrique avec une molécule d'acide sulfurique et qu'on peut appeler acide ferrisulfurique. Ce nouveau corps est une poudre blanche très soluble dans l'eau qui le décompose instantanément.

— Sur l'action de l'oxyde de fer et ses oxydes. Note de M. Georges Charpy.

Il résulte de cette note que l'oxyde de carbone agit sur le fer comme un cément, ainsi que l'a indiqué Margueritte. Il réduit complètement le sesquioxyde de fer et le transforme en fer métallique plus ou moins carburé à toutes les températures comprises entre 200° et 1 200° ; la réaction est naturellement plus rapide aux températures élevées.

— Sur l'argent dit colloïdal. Note de M. Hanriot.

Les argents colloïdaux qui ont été examinés sont constitués par des espèces chimiques différant, non seulement par leurs propriétés, mais par leurs compositions. La matière albuminoïde qu'ils contiennent ne constitue par une impureté ; mais fait partie intégrante de la molécule, il en est de même de l'oxyde de fer du corps de M. Carey Lea et de la silice du silicargol. Chauffés dans le vide, ces corps dégagent de l'acide carbonique et de l'hydrogène, ils ont un pouvoir réducteur plus grand que celui de l'argent qu'ils renferment.

— Action de l'acide hypophosphoreux sur la diéthylcétone et l'acétophénone. Note de M. Marie.

L'acide hypophosphoreux se combine à la diéthylcétone et à l'acétophénone en donnant des acides représentés par les formules PO^2H^3 ($C^2H^5CO.C^2H^5$) et $PO^2H^3(CH^3COC^6H^5)$ et fournissant par oxydation les acides oxyphosphiniques $PO^3H^3(C^2H^5)^2CO$ et PO^3H^3 ($CH^3CO.C^6H^5$).

— Sur le chlorure de phénylpropargylidène. Note de M. Ernest Charon et Edgar Dugoujon.

Si l'on excepte les transformations isomériques des hydrocarbures, le cas du chlorure de phénylpropargylidène est le premier exemple de l'action de la triple liaison sur le groupement hydrocarboné voisin et sur les substitutions chlorées dans ce groupement. Cette action pour être très réelle est cependant dans le cas des combinaisons chlorées moins accentuée que celle de la double liaison.

— Préparation des amides secondaires. Note de M. J. Tarbouriech.

On peut facilement obtenir les amides secondaires par l'action des amides primaires chauffées en tubes scellés à des températures variables sur les chlorures d'acides correspondants. Par ce procédé on a préparé la dibutyramide normale fusible à 107°, la diisobutyramide fondant à 173-174°, la diisovaléramide fusible à 94° et la divaléramide normale qui fond à 100°.

— Action du persulfate d'ammoniaque sur les oxydes métalliques. Note de MM. Seyewetz et Travitz.

Le persulfate d'ammoniaque donne lieu à des réactions variées en agissant sur les oxydes métalliques : 1° avec les protoxydes il peut y avoir déplacement de l'ammoniaque et formation probable du persulfate correspondant, ou bien production de sesquioxydes ou de peroxydes ; 2° Avec les sesquioxydes ou les peroxydes on peut, soit produire l'oxydation d'une partie de l'ammoniaque, en dégageant de l'azote en même temps qu'il se forme le sulfate correspondant à l'oxyde, soit former le sulfate de l'oxyde avec dégagement de l'oxygène d'une partie du persulfate, soit enfin donner lieu à des peroxydations complètes, comme celles que l'on obtient avec les hydrates de chrome et de manganèse.

— Influence du système nerveux sur l'ontogénèse des membres. Note de M. Wintrebert.

— La distribution géographique des coléoptères bostrychides dans ses rapports avec le régime alimentaire de ces insectes. Rôle probable des grandes migrations humaines. Note de M. P. Lesne.

— A propos d'une diastase lactique dédoublant le salol. Note de M. Miele et Willem.

L'existence, dans certains laits, d'un ferment dédoublant le salol est bien problématique : la démonstration péremptoire d'une diastase à pouvoir hydratant devra, en tous cas, se faire au moyen d'autres réactifs que le salol. Les mêmes objections s'appliquent à l'admission de semblable ferment dans les organes où Nobécourt et Merklen ont cru l'avoir révélé. Enfin il n'existe actuellement aucune raison

d'attribuer à la pancréatine, comme on le fait, plutôt qu'à l'alcalinité du liquide intestinal, le dédoublement que subit le salol dans l'intestin grêle.

— Sur les modifications du chimisme respiratoire avec l'âge, en particulier chez le cobaye. Note de M. Léopold Mayer.

— Note sur la variation du Bornetina Corium suivant la nature des milieux. Note de MM. Mangin et Viala.

— Influence du chlorure de sodium sur la transpiration et l'absorption de l'eau chez les végétaux. Note de M. H. Ricôme.

D'une part le chlorure de sodium extérieur à la plante entrave l'absorption de l'eau par les racines ; d'autre part, ce sel contenu dans les tissus ne diminue pas, au moins d'une façon très notable, la respiration.

— Sur une greffe en écusson de lilas. Note de M. Lucien Daniel.

— La cordiérite dans les produits éruptifs de la montagne Pelée et de la soufrière de Saint-Vincent. Note de M. Lacroix.

— Sur l'origine des plis et des recouvrements dans les Pyrénées. Note de M. J. Roussel.

— Recherches expérimentales sur les rêves. Du rapport de la profondeur du sommeil avec la nature des rêves. Note de M. Vaschide.

Séance du 20 juillet. — Extension à des cas où le fond est courbe, du mode d'écoulement qui se conserve dans une nappe d'eaux d'infiltration reposant sur fond plat. Note de M. Boussinesq.

— Sur une nouvelle méthode de recherche et de dosage des traces les plus faibles d'arsenic. Note de M. Armand Gautier.

Reprenant une méthode indiquée par Berthier pour doser l'arsenic, M. Armand Gautier détermine des traces des *milliardièmes* d'arsenic par cette méthode. La perfection de cette méthode serait telle qu'il est arrivé à retrouver *exactement* 0,002 mgr. d'arsenic ajoutés à 2 litres d'eau et elle est d'une sensibilité telle que l'auteur a trouvé de l'arsenic partout, même dans l'eau distillée.

— Sur les mouvements de torsion de l'œil dans les orientations du regard, l'orbite restant dans la position primaire. Note de M. Yves Delage.

— Sur une nouvelle action produite par les rayons n et sur plusieurs faits relatifs à ces radiations. Note de M. Blondlot.

Une particularité intéressante des rayons n issus du bec Auer consiste en ce que ces rayons traversent le platine incandescent.

— M. Baccelli est élu membre correspondant pour la section de médecine et chirurgie en remplacement de M. Ollier décédé, par 32 voix contre 4 attribuées à M. Calmette.

— Etude sur les déformations moléculaires d'un barreau d'acier soumis à la traction. Mémoire de M. Fraichet.

Les limites d'élasticité sont essentiellement fonction de l'écrouissage du métal. Cet écrouissage dépend lui-même de l'effort appliqué, de la durée de l'application, de l'effort et du temps écoulé après cette application.

— Photographies de la Comète Borrelly 1903 C. Note de M. Quenisset.

— Sur la théorie du champ acoutisque. Note de M. Charbonnier.

— Contribution à l'étude de la surchauffe. Note de M. Petot.

— Courbes de sublimation. Note de M. Bouzat.

La vaporisation et la sublimation ont été souvent rapprochées de la dissociation : il est naturel de comparer les courbes de sublimation aux courbes de dissociation des systèmes sol $\rightleftarrows$ sol + gaz. Or, les déterminations faites sur l'acide carbonique, le sulfure acide d'ammonium et le carbonate d'ammonium montrent que les courbes de sublimation de ces trois corps sont assez exactement reliées aux courbes de dissociation du groupe sol $\rightleftarrows$ sol + gaz par la loi $\frac{T_B}{T_A}$ = const. Il est facile de démontrer au moyen de la formule de Clapeyron que cette proposition est équivalente à une autre : la variation d'entropie correspondant au passage d'une molécule de l'état solide à l'état gazeux sous une pression déterminée a la même valeur dans tous les systèmes sol $\rightleftarrows$ sol + gaz et sol $\rightleftarrows$ gaz.

— Sur la loi de recombinaison des ions. Note de M. Langevin.

Si p et n sont les densités en volume des charges portées par les ions positifs ou négatifs, la recombinaison obéit à la loi :

$$\frac{dp}{dt} = \frac{dn}{dt} = -\alpha pn$$

α est le *coefficient de recombinaison des ions* indépendant du champ qui existe dans le gaz. Or, α est proportionnel à la pression pour les pressions inférieures à la pression atmosphérique.

— Essai sur la commutation dans les dynamos à courants continus. Note de M. Iliovici.

— Influence de la température sur le dichroïsme des liqueurs mixtes et vérification de la loi des indices. Note de M. Georges Meslin.

La température influe sur le dichroïsme des liquides, elle agit aussi sur les indices du solide et du liquide qui sont associés; il est donc naturel d'attribuer ces inversions aux changements de sens des réfringences plutôt qu'à une modification des constantes magnétiques les changements de dichroïsme.

— Sur la spectrophotométrie photographique. Note de M. Camichel.

— Réactions catalytiques fournies par les métaux. Influences activantes et paralysantes. Note de M. A. Trillat.

Les métaux tels que le platine et le cuivre peuvent provoquer des actions chimiques diverses, ainsi

ils favorisent l'oxydation, l'hydrogénation, là condensation, la saponification, la réversibilité ; il peut y avoir superposition des actions catalytiques et avoir une action paralysante et même activante quand on fait intervenir. en même temps que le cuivre et le platine, certains autres métaux, tels que le palladium, le plomb, le fer, le zinc, etc.

— Sur l'acide ferrisulfate d'éthyle. Note de M. Recoura.

L'acide ferrisulfurique bouilli avec de l'alcool à 90° donne un dérivé éthéré le ferrisulfate d'éthyle qui est un véritable éther répondant à la formule $Fe^2O^3\ 3SO^3SO^4(C^2H^5)^2 + 4H^2O$; ce qui prouve d'une part que l'acide ferrisulfurique est bibasique et que sa formule doit être représentée par $Fe^2O^3\ 3SO^3\ 2H^2O + 1H^2O$; les $2H^2O$ contenus dans sa molécule sont deux molécules d'eau de constitution. Du reste sous l'influence de la chaleur l'acide ferrisulfurique se dédouble en sulfate ferrique anhydre et acide sulfurique.

— Les bleus de Prusse et de Turnbull. Une nouvelle classe de cyanures complexes. Note de M. Chrétien.

Les bleus de Prusse et de Turnbull ne sont ni des ferro ni des ferricyanures. Le bleu de Prusse soluble répond à la formule $(Fe^2Cy^6)^2KH.\ 6H^2O$ s'il est obtenu en liqueur franchement acide et à la formule $(Fe^2Cy^6)^5K^4H\ 2H^2O$ quand il est préparé en milieu très peu acide. Le bleu obtenu au moyen d'une solution de bleu soluble. précipitée par un sel de baryum a une composition représentée par la formule $(Fe^2Cy^6)^6BaK^2H^2.15H^2O$; c'est à ce type que se rattachent tous les autres.

Le bleu de Prusse insoluble, préparé en présence d'un excès de sel ferrique, a pour composition $(Fe^2Cy^6)^3Fe'''13H^2O$, c'est le sel ferrique correspondant au bleu soluble ; il peut également avoir la composition plus complexe d'un sel double $(Fe^2Cy^6)^mFe^nK^{m-3n}$.

Le bleu de Turnbull; sa composition est $(Fe^2Cy^6)^2Fe''8H^2O$, c'est le sel ferreux correspondant au bleu soluble.

L'acide ferrocyanhydrique auquel se rattachent les sels précédents est représenté par la formule $(Fe^2Cy^6)H3H^2O$. Avec les alcalis il donne lieu à la réaction suivante :

$$(Fe^2Cy^6)H + 4\,KOH = FeCy^6K^4 + Fe(OH)^3 + H^2O.$$

Chauffé à l'abri de l'air il donne le composé $(Fe^2Cy^6)H^2$ qui bleuit à l'air en donnant le cyanure $(Fe^2Cy^6)H$. Traité par les sels alcalins, l'acide $(Fe^2Cy^6)H^2$ donne des sels acides par double décomposition. Les sels métalliques donnent lieu à une réaction plus complexe. Ainsi avec le chlorure de baryum à froid on obtient un bleu contenant 3 °/₀ de baryum ; à chaud il n'en contient plus. Avec les sels de manganèse, cobalt et même de fer il se fait des bleus insolubles dont la composition est identique à celle du bleu acide. Il y a simple coagulation du colloïde, il n'y a donc pas de double décomposition avec les sels métalliques.

— Sur la spartéine. Caractères généraux, action de quelques réducteurs. Note de MM. Moureu et Valeur.

La spartéine est un liquide distillant à 355° (corr. :) sous 750 millimètres de pression dans un courant d'hydrogène sec $D_0 = 1,034$, $D_{20} = 1,0196$ $(\alpha)_D = -16°,42$ en solution dans alcool absolu $n_D = 1,5293$ à 19°. Sa composition est représentée par la formule brute : $C^{15}H^{26}Az^2$. C'est un diamine bitertiaire ; elle ne contient pas de méthyle lié à l'azote. On n'a pas pu l'hydrogéner, ni par l'étain et l'acide chlorhydrique, ni par le sodium en solution méthylique ou amylique, elle ne décolore pas le permanganate ; elle ne contient donc pas de double liaison. Elle renferme peut-être deux ou trois chaines fermées.

— Sur les éthers isonitrosomaloniques et leur transformation en éthers mésoxaliques. Note de MM. Bouveault et Wahl.

L'acide nitrosomalonique n'est que l'oxime de l'acide mésoxalique et les éthers sont les oximes des éthers mésoxaliques difficiles à préparer. Toutefois par saponification de ces oximes on obtient les éthers mésoxaliques. L'isonitrosomalonate d'éthyle obtenu en faisant passer un courant de nitrite de méthyle dans une solution de malonate d'éthyle dans l'éthylate de sodium est un liquide incolore bouillant à 172° sous 12 millimètres $D_0^4 = 1,206$. Traité par un courant de peroxyde d'azote il donne l'acétone correspondant ou bien il est oxydé en fixant un atome d'oxygène. L'isonitrosomalonate de méthyle, obtenu d'une façon analogue est fusible à 168° sous 16 millimètres et cristallise par refroidissement en donnant des aiguilles fusibles à 67°C. Avec le peroxyde d'azote il se comporte comme son homologue supérieur.

— Action de l'ammoniaque sur l'oxyde d'éthylène du β-o-cyclohexanediol. Note de M. Léon Brunel.

Lorsqu'on chauffe en vase clos l'oxyde $C^6H^{10}O$ avec un grand excès d'ammoniac dissous dans l'eau ou l'alcool il se forme l'orthoaminocyclohexanol ; en diminuant la proportion d'ammoniaque on obtient en outre deux dioxycyclohexylamines isomères. L'o-aminocyclohexanol ou $C^6H^{10}AzH^2$ est en cristaux solubles dans l'eau et la plupart des solvants organiques, il fond à 66° et bout à 219° et fixe avec avidité le gaz carbonique. La β_1-dioxycyclohexylamine cristallise en paillettes fusibles à 153° ; la nitrosamine fond à 148°. La β_2-dioxycyclohexylamine fond à 114° ; la nitrosamine fond à 171°.

— Recherches sur la nutrition des plantes étiolées. Note de M. André.

— Sur la matière phosphoorganique de réserve des plantes à chlorophylle. Procédé de préparation. Note de M. Posternak.

C'est surtout des graines que cette substance a été retirée. On traite la semence pulvérisée et débarrassée de son huile par l'acide chlorhydrique très dilué. On traite les liqueurs obtenues par l'acétate de cuivre. On décompose par l'hydrogène sulfuré le précipité obtenu, on filtre évapore dans le vide. On obtient ainsi une poudre blanche après pulvérisation et traitement à l'alcool ; elle ne contient pas d'azote, mais près de 22 °/₀ de phosphore. Ce nouveau produit dont la formule serait CH^5PO^5 diffère de l'acide phosphorique par les éléments de l'aldéhyde formique.

— Sur des racines dressées de bas en haut obtenues expérimentalement. Note de M. Ricome.

— Sur une passiflorée à résine. Note de M. Jumelle.

Cette passiflorée est l'*Ophiocaulon Firingalavense* D. d. C. Elle est désignée par des Sakalaves sous le nom de *Ola-boay*. Elle fournit un produit qui est une résine et non une cire comme on l'avait cru jusqu'à ce jour.

— Contribution à l'étude de l'Epyornis de Madagascar. Note de M. Guillaume Grandidier.

— Les enclaves basiques des volcans de la Martinique et de Saint-Vincent. Note de M. A. Lacroix.

— Contribution à l'étude des altérations congénitales du système nerveux ; pathogénie de l'anencéphalie. Note de MM. Vurpas et Léri.

— Sur les gaz organiques de la respiration dans le diabète sucré. Note de M. Le Goff.

Dans les gaz de la respiration des diabétiques à côté de l'acétone, il semble exister des substances autres que l'acétone donnant la réaction de Lieben. (L'éther acétylacétique dont on a constaté la présence dans le sang et dans l'urine des diabétiques.)

— Sur l'entretien de l'irritabilité de certains organes séparés du corps par immersion dans un liquide nutritif. Note de MM. Hédon et Fleig.

— De la formatiou du cal. Note de MM. Cornil et Coudray.

— Observations concernant les variations du niveau de la mer depuis les temps historiques et préhistoriques. Note de M. Négris.

On peut admettre que le point de régression limite de la mer Méditerranée a été atteint 4 000 à 4 500 ans avant notre époque et qu'il est compris entre la profondeur limite de 5,48 m. obtenue à Modon par les surfaces d'abrasion et la profondeur de 4,60 qu'atteignent les boues dans la lagune de Leucade.

— Sur l'application de la fluorescéine à l'hydrologie souterraine. Note de M. Martel.

Séance du 27 juillet. — Préparation et propriétés d'un siliciure de ruthénium. Note de MM. Moissan et Wilhem Manchot.

A la températnre de fusion du ruthénium ce métal se combine facilement au silicium pour former un siliciure de formule RuSi de densité 5,40 parfaitement cristallisé, possédant une grande dureté et très stable en présence des réactifs.

— Arsenic dans les eaux de mer, dans le sel gemme, le sel de cuisine, les eaux minérales, etc. Son dosage dans quelques réactifs usuels. Note de M. A. Gautier.

En résumé, comme nous le disions à propos d'une note précédente, M. A. Gautier trouve de l'arsenic partout, il en a dosé 0,0007 mgr. soit *sept dix-millièmes de milligrammes* dans un litre d'eau distillée.

— Sur les ondes cloisons. Note de M. Duhem.

— Sur le cyclohexane et ses dérivés chlorés. Note de MM. Sabatier et Mailhe.

Le cyclohexane synthétique obtenu par l'action de l'hydrogène sur le benzène, en présence du nickel réduit est identique au cyclohexane des pétroles du Caucase et à celui obtenu par Zelinski à partir de l'acide pimélique. Ce cyclohexane traité par le chlore à 0° donne : 1° Un monochlorohexane, liquide bouillant à 141°,6-141°,6 (corrigé) sous 149 millimètres. Sa densité à 0° est 1,0161.

Traité par la potasse alcoolique, il fournit le cyclohexane C^6H^{10} bouillant à 83°-84° ; 2° Deux dichlorohexanes, l'un bouillant à 189° sous 761 millimètres. D = 1,2056 à 0°. Chauffé au réfrigérant ascendant avec de la potasse alcoolique; il fournit surtout du chlorure de naphtylène C^6H^1Cl bouillant à 143° qui est accompagné d'une petite quantité d'hexaterpène. Ce dichlorohyclohexane, après un fort refroidissement au moyen de la glace carbonique, cristallise et fond à 93° ; 3° Trois trichlorocyclohexanes : L'un bouillant à 139°,5-141°,5 sous 50 millimètres D = 1,3535 à 0°. Le second bout à 143,5-145°,5 sous la même pression D = 1,3611 à 0° Le troisième est solide fond à 66° D = 1,5103 à 0°, il bout à 150°,4-151,4 sous 50 millimètres de pression. L'action prolongée du chlore fournit du tétrachlorohexane fusible à 173°. D = 1,6404 à 0°. On obtient encore un tétrachlorodérivé liquide bouillant à 170°,5-172°,5 sous 50 millimètres D = 14674.

— Photographie de la comète Borelly, 1903 C. Note de M. Quénisset.

— Sur les conditions de la synchronisation. Note de M. Andrade.

— Sur la mesure du dichroïsme des cristaux. Note de M. Meslin.

— Du dichroïsme électrique des liqueurs mixtes. Note de M. Chaudier.

Le dichroïsme électrique présente les mêmes propriétés que le dichroïsme magnétique et semble avoir la même origine.

— Sur la séparation des mélanges gazeux par la force centrifuge. Note de MM. G. Claude et E. Demoussy.

— Sur les lois et les oxydations de l'équilibre chimique. Note de M. Ariès.

1re Loi. — Le potentiel d'une même masse de l'un quelconque des corps actifs, a la même valeur dans toutes les phases que ce corps occupe.

2e Loi. — Toute réaction chimique se produit avec la même équivalence entre potentiels moléculaires qu'entre poids moléculaires.

— Sur une combinaison de deux corps qui, par élévation de température, s'unissent puis se séparent au-dessous de 79°. Note de M. D. Gernez.

Il résulte de cette note que l'acétone forme avec l'iodure mercurique une combinaison jaune orangé solide qui se produit par l'élévation de température un peu au delà de 94°9, mais qui n'est stable que jusqu'à une température inférieure à 79°, puisqu'elle se détruit complètement à cette température.

— Séparation et dosage simultanés de la baryte, de la strontiane et de la chaux. Note de M. Lucien Robin.

Cette méthode de séparation et de dosage consiste à rendre légèrement ammoniacale une solution contenant ces bases, puis à ajouter du chlorure d'ammonium pur (2 %) ; après acidification par l'acide acétique, porter à l'ébullition et ajouter dans le liquide bouillant un excès notable d'une solution saturée de bichromate de potasse. On laisse bouillir 5 minutes, puis on refroidit sous un filet d'eau, la

baryte se sépare à l'état de chromate. La liqueur débarrassée de la baryte est rendue ammoniacale pure, mise à bouillie et additionnée d'environ 3 à 4 % de sulfate d'ammonium cristallisé pur. On maintient un quart d'heure à 100° en maintenant la solution ammoniacale, puis on filtre pour séparer le sulfate de strontiane. Enfin, on précipite la chaux par l'oxalate d'ammonium.

— Sur la condensation des éthers acétyléniques avec les alcools. Note de M. Moureu.

Le phénylpropiolate de méthyle peut, par l'action du méthylate de sodium, fixer 2 molécules ou 1 molécule d'alcool méthylique, par saturation totale ou partielle de la fonction acétylénique. Les composés nouveaux ainsi formés se rattachent aux acides benzoylacétique et cinnamique.

— Sur la constitution du cyanure d'allyle. Note de M. Lespieau.

Le cyanure d'allyle, traité à une température de — 14 et — 10° C par le brome en solution chloroformée très diluée, donne un produit dont on sépare d'une part le bromure $CH^2Br.CHBr.CH^2CAz$, saponifié par l'acide chlorhydrique, il donne l'acide $CH^2Cl.CHBr.CH^2.CO^2H$; d'autre part, un dérivé bromé répondant à la formule $C^4H^5BrO^2$. Ces recherches semblent donc démontrer que le cyanure d'allyle a pour formule $CH^2 = CH.CH^2CAz$ et non $CH^3.CH = CH.CAz$ proposée par Kékulé.

— Contribution à l'étude des quinones dicétones. Note de M. Œchsner de Coninck.

— Matières albuminoïdes du grain de maïs. Note de MM. Donard et Labbé.

L'albumine du grain de maïs est un mélange de trois matières albuminoïdes distinctes au moins.

Soluble dans l'alcool potassique étendu	Maïsine-α soluble dans l'alcool amylique.
	Maïsine-β insoluble dans l'alcool amylique et soluble dans l'alcool à 90° C.
	Maïsine-γ insoluble dans l'alcool amylique et soluble dans l'alcool à 90° C.

— Emploi de la bombe calorimétrique pour reconnaître la présence de l'arsenic dans l'organisme. Note de M. Gabriel Bertrand.

— Influence de la température sur la production d'hydrogène sulfuré par les matières albuminoïdes, les extraits d'organes animaux et les extraits de levure de bière en présence du soufre. Note de MM. Abelous et Ribaut.

La production d'hydrogène sulfuré qui prend naissance au contact du soufre et des matières albuminoïdes, croît avec la température, ce qui est absolument contraire à l'hypothèse d'un ferment soluble hydrogénant le soufre.

— Recherches sur l'immunité naturelle des vipères et des couleuvres. Note de M. Phisalix.

Le venin de la vipère n'est pas un poison pour son espèce dans les conditions naturelles de l'inoculation, il ne le serait que dans le cas où les crochets vénéneux pénétreraient dans le crâne, ce qui est, sinon impossible, du moins très rare vu la dureté des os.

— Sur la spermatogénèse des décapodes. Note de M. Alphonse Labbé.

— Production artificielle de larves géantes chez les échinides. Note de M. Janssens.

— Inscription de l'état variable de la tension du fil de l'ergographe ; équation du mouvement et expression du travail. Note de MM. Imbert et Gagnière.

— Sur quelques processus de gommification. Note de M. Delacroix.

— Sur les effondrements de la plaine de Sevran. Note de M. Gustave F. Dollfus.

— Sur une nouvelle méthode physique de recherche et de détermination du mouillage des vins. Note de M. G. Manœuvrier.

Cette méthode est basée sur les faits suivants :

1° Un vin quelconque, bien déterminé par sa provenance et par son âge, est doué d'une résistivité électrique caractéristique qui varie dans des limites très restreintes pour les divers échantillons du dit vin.

2° La résistivité d'un vin donné augmente nettement et notablement dès qu'on l'additionne d'eau, en faible proportion, sans toucher, bien entendu, à aucun des autres éléments, car l'addition d'une substance soluble, saline ou acide, ferait varier la résistivité en sens inverse.

— MM. Hédon et Fleig adressent une nouvelle note relative à l'influence de la température sur la survie de certains organes séparés du corps et à leur reviviscence dans un liquide nutritif artificiel.

MM. Foveau de Courmelles et Barberin adressent une note ayant pour titre : « Pouvoir bactéricide des diverses lumières. »

M. W. de Fonvielle adresse une note « sur l'explication donnée par Fontenelle de la nature des queues des comètes ».

Séance du 3 août. — Relations entre les piles à plusieurs liquides, par M. Berthelot.

— Remarques concernant les relations entre les piles constituées par les mêmes liquides compris entre deux électrodes différentes ou identiques, par M. Berthelot.

L'auteur espère qu'on se lassera de relever ses erreurs et qu'alors il pourra, comme par le passé, publier toujours la même chose afin de jeter de la poudre aux yeux des gens incompétents, comme il l'a fait toute sa vie avec le concours des journaux politiques. Résumons donc les critiques qui ont paru dans le *Zeits. für Electrochemie*, 649, 1902 (1).

« Berthelot arrive à des résultats qui, aussi peu que les mesures dont ils dérivent, ne correspondent pas à l'état actuel de la science. Il est, toutefois, intéressant de suivre la marche des idées de l'expérimentateur et de voir comment une idée préconçue et l'insouciance des travaux publiés peuvent conduire complètement dans le sentier de l'erreur. »

« L'ordre des expériences montre déjà que *la pratique de pareilles mesures lui fait défaut*. Ainsi pour

(1) *Moniteur Scientifique*, novembre 1902, p. 797.

mesurer la force électromotrice dans le cas d'une neutralisation, il plonge des électrodes de platine dans les solutions séparées par un diaphragme, sans se prémunir contre leur teneur en gaz occlus et fait sa mesure de force électromotrice... »

« Berthelot a trouvé 0,39 v., ce qui correspond à 9,2 cal. ; c'est un nombre dont il *n'y a naturellement pas à tenir compte*, puisqu'il correspond à des électrodes tout à fait indéterminées... »

« La formation d'un hydrate qu'il déduit du nombre 0,12 *n'a aucune valeur*, par suite du manque de certitude de cette détermination. »

« Ensuite l'auteur *confond les faits* déjà observés plusieurs fois... »

« L'auteur décrit deux mesures des forces de décomposition *qui lui semblent nouvelles*... »

« Nous pouvons passer sous silence les autres expériences de l'auteur, *car tout est entaché des mêmes erreurs*... »

— Sur un carbure double de chrome et de tungstène. Note de MM. Moissan et Kouznetzow.

Un carbure double de chrome et de tungstène de formule $Tu^2C\ 3Cr^3C^2$ a été obtenu de différentes manières. Ce carbure double est comparable aux composés analogues indiqués par MM. Carnot et Goutal dans les produits sidérurgiques. Sa densité est de 8,41. Il est très stable, inattaquable par les acides et par les principaux réactifs et remarquable par sa très grande pureté.

— L'arsenic existe-t-il dans tous les organes de l'économie animale. Note de M. A. Gautier.

Toute cette longue note a pour but d'abord de démontrer que sont mal fondés les doutes et les objections des savants étrangers et surtout des Allemands, sur les conclusions tirées par M. Gautier sur la présence de l'arsenic à l'état normal dans l'économie, et ensuite pour répondre à une remarque de M. Gabriel Bertrand qui semble, d'après M. Gautier, s'attribuer la paternité de la découverte de l'arsenic normal dans l'économie, parce qu'il dit que l'on n'avait pas su avant lui distinguer l'arsenic contenu normalement dans les organes de celui introduit anormalement.

— Transformation des aldéhydes et des cétones en alcool par hydrogénation catalytique. Note de MM. P. Sabatier et Sanderens.

L'action directe de l'hydrogène en présence du nickel réduit permet de transformer très aisément les aldéhydes et les cétones forméniques en alcools correspondants. Cette méthode présente, sur le procédé habituellement suivi, le grand avantage de ne donner aucun produit accessoire tels que les pinacones et de fournir du premier coup un rendement très élevé en alcool.

— Résidu des perturbations séculaires. Note de M. Jean Mascart.

— Sur les fonctions quasi périodiques. Note de M. Esclangon.

— Sur les fonctions de n variables, représentées par des séries de polynomes homogènes. Note de M. Dulac.

— Sur les intégrales de S. Lie. Note de M. Saltykow.

— Sur les changements de phase par réflexion normale dans le quartz sur l'argent. Note de MM. Macé de Lépinay et H. Buisson.

— Focimètre photogrammétrique pour l'optique microscopique (instrument vérificateur de microscopes). Note de M. V. Legros.

— Sur le télékine. Note de M. L. Torres.

Le télékine est un appareil destiné à commander de loin la manœuvre d'une machine au moyen d'un télégraphe avec ou sans fil.

— Nouvelles lois de tonométrie qu'on peut déduire des expériences de Raoult. Note de M. Wickersheimer.

1^re^ Loi. — Les dépenses de chaleur nécessaires pour séparer d'une dissolution une même fraction du dissolvant à l'état solide ou à l'état de vapeur sont dans le rapport du carré des températures absolues de congélation ou de dissolution.

2^e^ Loi. — Quelle que soit la substance fixe (non électrolyte), dissoute dans un dissolvant donné, la densité de la vapeur saturée de la dissolution est constante, c'est-à-dire indépendante de la nature et du poids de la substance dissoute, lorsque la dissolution est étendue.

— Courbes de pression des systèmes univariants qui comprennent une phase gazeuse. Note de M. Bouzat.

On peut distinguer quatre groupes de systèmes univariants : le groupe I des systèmes sol. = liq. + gaz. ; le groupe II des systèmes sol. = sol. + gaz. et des systèmes sol. = gaz. ; le groupe III des systèmes liq. = liq. + gaz. et des systèmes liq. = gaz. ; le groupe IV des systèmes liq. = sol. + gaz. A ces quatre groupes s'applique la loi suivante : Le rapport des températures absolues correspondant à une même pression dans deux systèmes quelconques d'un même groupe, est constant quelle que soit la pression ou d'après la formule de Clapeyron : la variation d'entropie qui résulte de la mise en liberté d'une molécule de gaz sous une pression déterminée, a la même valeur pour tous les systèmes d'un même groupe.

— Dosage de la pyridine en solution aqueuse. Note de M. M. François.

L'auteur propose de doser la pyridine à l'état de chloroaurate que l'on chauffe au bain-marie en présence d'acide chlorhydrique et évapore à siccité, pour l'amener à l'état de chloroaurate ordinaire $C^5H^5AzHCl.\ AuCl^3$. On lave avec l'éther pur, on reprend par l'eau bouillante, puis on évapore à siccité la solution aqueuse et l'on calcine ; 196,6 d'or correspondant à 79 de pyridine.

— Sur les amides secondaires. Note de M. Tarbouriech.

La méthode indiquée dans une récente communication consistant à traiter les amides primaires par les chlorures d'acides permet d'obtenir des amides secondaires, mixtes ou dissymétriques Les amides secondaires présentent certaines particularités. En effet, l'introduction dans sa molécule d'un deuxième radical d'acide fait perdre à la propionamide son caractère basique et la propriété qu'ont les amides primaires de se combiner à certains chlorures métalliques et à l'acide picrique. En présence des acides minéraux, la dipropionamide est rapidement hydrolysée avec transformation en sel ammoniacal.

— Réduction des éthers sels des acides à fonction complexe. Note de MM. Bouveault et Blanc.

Les éthers d'acides non saturés, d'acides alcools, d'acides β-cétoniques, d'acides bibasiques réduits par le sodium et l'alcool absolu donnent des alcools correspondants. Avec les éthers d'acides bibasiques, la réaction est laborieuse et ceux qui sont susceptibles de se condenser sous l'influence du sodium ou de l'éthylate de sodium réagissent très mal.

— Action de la phénylhydrazine sur les bromures et iodures alcooliques. Note de M. J. Allain Le Canu.

Même en solution alcoolique, le bromure d'éthyle peut donner avec la phénylhydrazine un bromhydrate bibasique de phénylhydrazine, il se forme aussi en même temps le bromhydrate monobasique et un sel neutre, le bromure de phénylhydrazine diéthylé. Les iodures réagissent de même, mais avec les iodures d'ordre plus élevé, on obtient quelquefois l'iodhydrate tribasique de phénylhydrazine.

— Recherches thermochimiques sur les matières colorantes. La rosaniline et la pararosaniline. Note de M. Jules Schmidlin.

Pendant la neutralisation de la rosaniline, on remarque en dehors de cette neutralisation un second phénomène thermique d'une durée prolongée qui est tantôt négatif, tantôt positif, et accompagné d'une coloration ou décoloration, causée probablement par une hydratation ou phénomène inverse.

— Sur le dosage de l'ammoniaque dans les vins et son rôle dans la différenciation des mistelles d'avec les vins de liqueur. Note de M. Laborde.

En résumé la quantité d'azote ammoniacal contenu dans les vins est très supérieure à la limite de 10 milligrammes par litre, admise par MM. Gautier et Halphen.

— Sur le ferment du salol contenu dans certains laits. Note de M. Desmoulière.

L'auteur rappelle à propos de la note présentée par MM. Mille et Willem qu'il a, d'après ses recherches, considéré la saponification du salol par le lait, comme due à la seule réaction de ce liquide et qu'il considérait la présence du ferment du salol comme problématique.

— Sur les propriétés et la composition chimique de la matière phosphoorganique de réserve des plantes à chlorophylle. Note de M. Posternak.

— De l'excrétion chez les hydroïdes. Note de M. Billard.

— Les lois mécaniques du développement du crâne des cavicornes. Note de M. Duerst.

— Appareil digestif des silphidœ. Note de M. L. Bordas.

— Sur les hétéropodes recueillis pendant les campagnes de l'*Hirondelle* et de la *Princesse Alice* faites sous la direction de S. A. le Prince de Monaco. Note de M. Vayssière.

— Coupe des terrains tertiaires de la Patagonie. Note de M. Tournouër.

— Sur la constitution géologique des environs de Mirsa Matrouh (Marmarique). Note de M. Pachundaki.

— Les sensibilisatrices du bacille tuberculeux. Note de MM. Bordet et Gengou.

— M. Sourbé adresse une note intitulée « Alcoométrie pondérale ».

— M. Dony-Renault adresse une note « sur la radioactivité du peroxyde d'hydrogène ».

— M. de Liebhaber adresse une note « sur la thermographie sidérale ».

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 8 juillet 1903.

Programme des prix. — M. Prudhomme propose le prix suivant :

Médaille, suivant le mérite, pour une étude sur la manière dont les colorants basiques se fixent sur le mordant tannin et émétique.

Le tannin précipite les sels de fer, mais cette propriété ne se retrouve plus dans le dérivé tétracétylé, qu'on obtient en le traitant par l'anhydride acétique. Si le tannin est identique à l'acide digallique :

$$C^6H^2\left\{\begin{matrix}CO^2H \\ OH \\ OH\end{matrix}\right. - O - \left.\begin{matrix}CO^2H \\ OH \\ OH\end{matrix}\right\}C^6H^2$$

on peut en conclure qu'il réagit sur les sels de fer par ses OH et non pas seulement par ses CO^2H. Ce seraient ceux-ci qui précipiteraient les colorants basiques. D'autre part, d'après M. P. Walden (1899), le tannin et l'acide digallique seraient des corps tout à fait différents.

Ce sont ces divers points de vue qu'il s'agit d'élucider et de concilier.

M. Dépierre propose le prix suivant :

Médaille d'honneur pour un procédé de fabrication du tétrachlorure de carbone permettant à celui-ci de concourir, comme prix, avec le sulfure de carbone et la benzine. Le tétrachlorure de carbone étant ininflammable, et dissolvant facilement les matières grasses, pourrait, établi à un prix abordable, être employé pour le dégraissage des laines, la préparation de laques et de vernis, les dissolutions de caoutchouc, la destruction d'insectes nuisibles, et aurait son application dans la toile peinte pour divers genres, entre autres la dissolution des réserves grasses.

Chlorures décolorants. — M. Georges Jæglé soumet au comité le résultat de son enquête et propose de surseoir à toute détermination définitive jusqu'à ce qu'il ait pu réunir un supplément d'informations. — Le comité approuve cette proposition.

Flambage des tissus de coton. — Lecture est donnée du rapport de MM. Lévy-Spira et G. Jæglé sur le

travail de M. Eug. Bœringer. — Le rapport conclut à l'impression de ce mémoire au Bulletin. Cés conclusions sont adoptées.

Blanchiment des tissus de coton. Emploi des sulfoléates. — M. Albert Scheurer présente un rapport sur le mémoire portant pour devise : *Quo Vadis*. Il résulte de cet examen que l'action des sulfoléates est loin d'être radicale et n'offre pas assez d'intérêt pour justifier une demande de prix. — Le comité, d'accord avec ces conclusions, décide l'impression du rapport au Bulletin et le dépôt du travail aux archives.

Affaiblissement du coton par l'action du malt. — M. Albert Scheurer présente le résultat d'expériences entreprises dans le but de déterminer l'action du malt sur les tissus de coton. Ces expériences, faites sur du tissu blanchi, ont montré qu'il se produisait un affaiblissement de 7-8 $^0/_0$ en chaîne, et que cet affaiblissement est le même pour les deux températures des essais de 40 et 60° et reste constant quel que soit le nombre des passages en malt. — Le comité décide l'impression de ce travail au Bulletin.

Noir présenté au concours. — Ce noir est renvoyé à l'examen de M. Grosheintz.

Enlevages sur bleu cuvé au moyen du prussiate rouge, par M. M. Prud'homme. — Ce travail, arrivé le 10 juillet, n'a pu être communiqué au comité dont la séance avait eu lieu le 8. Il sera porté à l'ordre du jour de la prochaine séance. En voici le résumé :

Le travail de M. Prud'homme a pour sujet : « les enlevages sur bleu cuvé au moyen du prussiate rouge et de la soude caustique ». M. Prud'homme a étudié séparément l'influence des proportions de prussiate rouge, de soude caustique et de prussiate jaune. Ce dernier corps agit, en effet, pour retarder considérablement l'action du mélange décolorant. Il existe un équilibre chimique entre le prussiate rouge et la soude, d'une part, et le prussiate jaune et le peroxyde d'hydrogène (qu'on peut imaginer exister), d'autre part : cet équilibre est modifié par la présence d'un des éléments en excès, comme dans l'éthérification.

L'action de l'eau oxygénée sur les prussiates jaune et rouge et sur l'indigo forme la seconde partie du travail de notre collègue. L'eau oxygénée neutre transforme le prussiate jaune en prussiate rouge avec mise en liberté de potasse. Le prussiate rouge, en présence d'un excès de soude et d'eau oxygénée, repasse à l'état de prussiate jaune.

L'indigo est décoloré par l'eau oxygénée, en milieu acide ou en milieu alcalin, mais beaucoup plus rapidement dans le second cas que dans le premier.

Enfin, M. Prud'homme a observé qu'un tissu teint en bleu cuvé foncé avec l'indigo artificiel cède à la soude caustique étendue et chaude un colorant qui teint directement le coton en rose : l'eau et les acides font virer ce rose au bleu. Le pseudo-rouge d'indigo renferme un corps présentant des réactions analogues.

M. Henri Silbermann fait don du 2e volume de son ouvrage : *Die Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie der Gespinnstfasern* 1885-1900, qu'il a dédié à la Société industrielle. — Le comité charge M. Félix Binder de faire un rapport sur ce traité et remercie l'auteur de son envoi ainsi que de sa dédicace.

CORRESPONDANCE

Un défi à M. Moissan.

Dans les numéros du *Moniteur scientifique* de décembre 1898, p. 901, et février 1899, p. 160, nous racontions ce fait que M. Ch. Girard, chef du laboratoire municipal, avait extrait du carbure de calcium des cristaux qu'il avait pris pour du diamant artificiel.

Le fait s'était ébruité et M. Moissan, ayant examiné au microscope ces cristaux de M. Ch. Girard, les avait reconnus *identiques* à ceux qu'il avait *figurés* et décrits comme diamants dans les *Annales de Chimie et de Physique*.

Or, ces cristaux soumis à la combustion dans un courant d'oxygène, par un élève de Friedel et dans son laboratoire, avaient laissé *un résidu* de 30 $^0/_0$.

Etant donnée l'identification faite par M. Moissan lui-même, il y avait tout lieu de croire que celui-ci n'avait jamais obtenu de diamant. D'autant plus qu'un industriel de la rue Richelieu, désireux de se rendre indépendant du marché d'Amsterdam, s'étant adressé à M. Moissan pour avoir de sa poussière de diamant, reconnut qu'elle avait à peu près autant de vertu que la poudre d'émeri.

A moins que M. Moissan ne veuille faire sa Thérèse Humbert, il faut qu'il nous prépare du diamant (1). Voici le défi qui lui est adressé par l'entremise du *Moniteur scientifique*.

Saint-Quay-Portrieux, 7 août.

. . . .

« M. Moissan doit être mis au défi de refaire du diamant devant une commission compétente. On peut porter le défi de ma part, je mets 5 000 francs d'enjeu. »

« Charles Combes. »
Paris, avenue Rapp, 29.

(1) Il a déjà touché pour cela 12 000 francs de la Société d'Encouragement.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-SEPTIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVII^e^ — II^e^ PARTIE

Livraison 742 — OCTOBRE — **Année 1903**

PROGRÈS RÉALISÉS DANS LE DOMAINE DES MATIÈRES COLORANTES EN 1902

Par **M. Wahl.**

Nous diviserons cette revue comme l'année passée en deux parties : la première se rapportant à la préparation des matières premières destinées à l'industrie des colorants ainsi qu'aux nouvelles méthodes permettant d'obtenir plus avantageusement des produits déjà connus et la seconde partie ayant trait à la fabrication des matières colorantes nouvelles.

PREMIÈRE PARTIE. — Matières premières et méthodes servant à les préparer.

Procédés électrolytiques. — Les méthodes électrolytiques et plus spécialement la réduction des dérivés nitrés continuent à être l'objet de nombreuses recherches. Les résultats obtenus jusqu'ici dans la réduction des hydrocarbures aromatiques nitrés peuvent se résumer ainsi : l'électrolyse des nitrocarbures en solution aqueuse-alcaline au moyen d'une cathode faite en métal inattaquable tel que le platine, le nickel, le mercure, etc., fournit des dérivés azoxyques. L'électrolyse effectuée à l'aide de cathodes en plomb ou en cuivre fournit les termes des réductions plus avancés, des azoïques, des hydrazoïques et même des amines.

En milieu alcoolique, l'influence de la nature du métal constituant les électrodes est moins nette, on peut ainsi arriver jusqu'à l'hydrazobenzène avec des électrodes inattaquables ; mais au contraire, en milieu acide l'influence des électrodes redevient prépondérante.

Nous signalerons parmi les brevets les plus récents, celui des Farbwerke de Hœchst (1) relatif à la réduction des dérivés nitrés en dérivés azoïques par électrolyse en milieu alcalin sans l'emploi de diaphragme. Cette réduction fournit de l'azoxybenzène ; au contraire, si on électrolyse à des températures plus élevées que la température ordinaire on obtient de l'azobenzène à côté d'une faible quantité d'hydrazobenzène (2).

La réduction complète des corps nitrés a été étudiée par la maison Bœhringer, qui est arrivée à préparer l'aniline très facilement en réduisant la nitrobenzine en suspension dans une solution de sel marin, au moyen d'une cathode en cuivre et en présence de poudre de cuivre (3). Cette méthode est générale et s'applique aussi bien aux composés nitrés de la série benzénique qu'à ceux de la naphtaline. De plus la métanitraniline qui, d'après le brevet 100233 (4) signalé dans la revue de l'année dernière, donne en milieu alcoolique du diamidohydrazobenzène fournit dans ces nouvelles conditions de la métaphénylène diamine. Le liquide cathodique se compose de :

1440	parties	d'une solution concentrée de chlorure de sodium
138	»	métanitraniline
50 à 100	»	de poudre de cuivre

dans ce liquide se trouve un serpentin pour refroidir et un bon agitateur, la cathode est en cuivre, l'anode qui est séparée par un diaphragme consiste en un métal quelconque. La densité du courant est d'environ 1 500 ampères par mq. et la température de 80 à 100°. On obtient un rendement de 80 %.

Enfin parmi les brevets relatifs à la réduction électrolytique il faut citer le procédé de prépara-

(1) DRP. 127727, du 22 juin 1900. — (2) Farbwerke Hœchst, DRP. 141535, 28 mars 1902.
(3) DRP. 130742, 15 mai 1901. — (4) Voir *Moniteur scientifique*, 1902, p. 487.

tion de l'hydroxylamine de C.-F. Bœhringer (1), qui consiste à réduire, à basse température et en milieu sulfurique, de l'acide nitrique qui est ajouté peu à peu. Ce procédé, s'il donne de bons rendements, fera incontestablement baisser le prix de l'hydroxylamine encore très élevé actuellement, car, aux emplois déjà courants de l'hydroxylamine, vient encore s'en ajouter un autre que nous aurons l'occasion de retrouver dans la suite, c'est la préparation d'acide anthranilique au moyen de l'acide phtalylhydroxamique.

Les procédés d'oxydation par le courant électrique quoique très étudiés également n'ont donné que peu de résultats nets. Cependant, d'après un brevet de MM. Escherich et Mœst (2), l'oxydation des bases du diphénylméthane pour donner des hydrols correspondants s'effectuerait d'une manière presque quantitative par l'oxygène électrolytique. On sait que la transformation des dérivés alkylés des diamidodiphénylméthanes en tétralkyldiamidobenzhydrols n'est en général pas une opération facile. Par électrolyse il paraîtrait que le procédé peut même être appliqué sans diaphragme ; d'après M. Möhlau (3) qui a expérimenté cette méthode, le rendement en produit pur est de 60 % de la théorie, il se forme en même temps du tétraméthyldiamidodiphénylméthyloxyde qui réagit comme l'hydrol lui-même dans les condensations avec les amines, de sorte que le rendement est quantitatif.

Le procédé par est illustré par les formules :

Az(CH³)² — C⁶H⁴ — CH² — C⁶H⁴ — Az(CH³)² ⟶ Az(CH³)² — C⁶H⁴ — CHOH — C⁶H⁴ — Az(CH³)² ⟶ [Az(CH³)² — C⁶H⁴]²CH — O — CH[C⁶H⁴ — Az(CH³)²]²

L'oxyde de tétraméthyldiamidodiphénylméthane a été découvert tout récemment par M. Möhlau en soumettant l'hydrol de Michles à une température de 105° pendant très peu de temps (4).

Matières premières et procédés nouveaux

Parmi les matières premières qui rendront certainement de grands services dans l'industrie des colorants et des produits organiques en général, se trouve l'acide formique. Cet acide n'a pas trouvé d'emploi jusqu'ici par suite de son prix trop élevé, d'après M. Goldschmidt (5). On le prépare très facilement en faisant passer de l'oxyde de carbone sous pression sur de la soude caustique pulvérisée. Ce procédé exploité par la *Fabrique de nitrite de Cöpenick* fournit l'acide formique à 80 % à un prix rendant l'emploi de cet acide plus avantageux que celui de l'acide acétique. L'acide formique est un acide beaucoup plus énergique que l'acide acétique, entrant déjà en réaction lorsqu'il est dilué contrairement à l'acide acétique qui s'emploie généralement à l'état d'acide cristallisable.

De nombreux brevets ont été pris durant ces dernières années pour la préparation d'acide acétique concentré (6) et d'anhydride acétique. L'anhydride acétique se prépare généralement en faisant agir les chlorures ou les oxychlorures de phosphore sur les acétates alcalins secs ; il se forme d'abord le chlorure d'acide qui réagit sur le sel alcalin en donnant l'anhydride :

$$CH^3.\,CO.\,Cl + CH^3.\,COONa = NaCl + (CH^3.\,CO)^2O.$$

On a remplacé les oxychlorures de phosphore par ceux de soufre. C'est ainsi qu'on a pris le chlorure de sulfuryle (7) ou bien des composés susceptibles d'en fournir (8) tels que le chlore et l'acide sulfureux :

$$SO^2 + Cl^2 = SO^2Cl^2.$$

Enfin on a également employé le chlorure de soufre (9) qu'on fait agir sur l'acétate de sodium sec dans le vide ; l'anhydride acétique produit distille seul et très pur.

(1) DRP. 133457, 26 juillet 1901 (*Zeitschr. f. Farben et Textil chemie*, I, 607.
(2) DRP. 133896, 17 février 1901. — (3) Zeits. f. Textil et Farbenchemie, I, 580.
(4) Möhlau et Heinze, *Berichte*, XXXV, p. 361. — (5) Journ. of. the Soc. of Dyers and colorists, 1902, p. 35. — (6) Glock, DRP. 130439, 20 juillet 1901. — (7) Verein f. chem. Industrie, DRP. 63593.
(8) Bayer, DRP. 127350. — (9) Kessler, brevet français 315938, 14 novembre 1901.

On a aussi donné un procédé de préparation des acides benzoïque et phtalique qui repose sur l'oxydation de certains dérivés naphtaléniques au moyen d'alcalis caustiques en présence d'oxydes métalliques. Ainsi, l'α-nitronaphtaline ou le nitronaphtol 1,2 et 1,4 qui en dérivent, chauffés sous pression avec des lessives alcalines fournissent un mélange d'acides benzoïque et phtalique (1). De même, les naphtols eux-mêmes sont transformés dans ces conditions principalement en acide phtalique (2).

Comme procédés purement chimiques et susceptibles d'une application générale, nous citerons l'emploi de l'*oxygène activé* pour transformer l'indol en indoxyle (3). On sait depuis longtemps que lors de l'oxydation de certains composés tels que le zinc en présence de l'eau, la térébenthine, les aldéhydes, etc., il se fait de l'eau oxygénée. On a donné de ce fait des explications très variées, il semble que l'explication la plus probable est celle qui suppose la formation intermédiaire de peroxydes. On avait d'abord admis que la molécule d'oxygène est dissociée en atomes qui dans cet état posséderaient un pouvoir oxydant beaucoup plus énergique. Mais, surtout depuis les travaux de MM. Bach, Engler, Wild, Vant' Hoff, Jörissen, etc., il semble prouvé que la molécule d'oxygène se fixe d'abord d'une manière intégrale en donnant un peroxyde, par exemple :

$$\begin{matrix} C^6H^5 - C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} \\ C^6H^5 - C\begin{matrix}\nearrow H \\ \searrow O\end{matrix} \end{matrix} + \begin{matrix} O \\ \| \\ O \end{matrix} + \begin{matrix} O \\ \| \\ O \end{matrix} = \begin{matrix} C^6H^5 - C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O\end{matrix} \\ | \\ C^6H^5 - C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O\end{matrix} \end{matrix} + H^2O^2$$

qui se décompose dans les conditions ordinaires en donnant l'acide et de l'*oxygène actif* (4).

$$\begin{matrix} C^6H^5 - C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O\end{matrix} \\ | \\ C^6H^5 - C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O\end{matrix} \end{matrix} + H^2O^2 = 2\,C^6H^5 - COOH + O^2.$$

Un procédé simple pour activer l'oxygène, c'est par exemple de faire passer un courant d'air dans une solution de sulfite ou de bisulfite de soude, si on y ajoute de l'indol il est transformé en indigo. Comme agent de condensation nouveau, dont nous trouverons à nous occuper au sujet de l'indigo, il faut citer l'amidure de sodium qui peut remplacer avantageusement l'alcoolate de sodium ou la soude caustique. C'est ainsi que l'on peut d'après MM. Freund et Speyer préparer facilement l'isophorone au moyen d'amidure de sodium et d'acétone (5).

Aldéhydes. — Nous n'avons pas cette année à enregistrer de nouvelles méthodes de préparation des aldéhydes susceptibles d'un avenir industriel. Au point de vue purement théorique il est intéressant de citer la synthèse d'oxyaldéhydes de MM. Dimroth et Zœpprinz (6). Lorsqu'on traite la formanilide par l'oxychlorure de phosphore, il se fait un chlorhydrate d'imine instable qui est susceptible de se condenser avec les polyphénols pour donner un composé azométhinique que les acides décomposent en aldéhyde et aniline :

$$3\,C^6H^5.\,AzH.\,COH + POCl^3 = 3\,C^6H^5.\,Az : C\begin{matrix}\nearrow H \\ \searrow Cl\end{matrix} + PO^4H^3 + H^2O.$$

$$C^6H^4(OH)^2 + C^6H^5.\,Az : CHCl = C^6H^3(OH)^2.\,CH : Az.\,C^6H^5 + HCl$$
$$C^6H^3(OH)^2.\,CH : Az.\,C^6H^5 + H^2O = C^6H^3(OH)^2.\,CHO + AzH^2.\,C^6H^5$$

Une autre méthode purement théorique consiste dans la réduction des éthers imidés par l'amalgame de sodium en solution acide (1). Ainsi l'iminobenzoate d'éthyle donne dans ces conditions la benzaldéhyde :

$$C^6H^5 - C\begin{matrix}\nearrow AzH \\ \searrow OC^2H^5\end{matrix} + H^2 + H^2O = C^2H^5OH + AzH^3 + C^6H^5 - CHO.$$

Nous rappellerons que les chlorhydrates des iminoéthers ont été préparés par M. Pinner en traitant les nitriles par l'alcool et l'acide chlorhydrique.

La préparation des aldéhydes par oxydation directe des groupes méthyles qui avait déjà fait l'objet de plusieurs brevets, a été modifiée par la Badische Anilin et Sodafabrik et en quelque

(1) Fabrique de produits chimiques de Bâle, DRP. 136410, 26 février 1901. DRP. 138790, 24 nov. 1900.
(2) Fabrique de produits chimiques de Bâle, DRP. 139956, 26 février 1901.
(3) Badische Anilin, DRP. 130629, 17 avril 1901. — (4) Engler et Wild.. *Berichte*, XXX, p. 1677.
(5) *Berichte*, XXXV, p. 2321. — (6) *Berichte*, XXXV, p. 993. — (7) Heulé, *Ber.*, XXXV, p. 3039.

sorte simplifiée. Au lieu d'oxyder par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique, l'oxyde de nickel seul est suffisant et cet oxyde est régénéré par l'addition d'hypochlorite de sodium (1). Ainsi, on chauffe au moyen d'un courant de vapeur 300 p. d'o-nitrotoluène, 50 p. d'oxyde de nickel, 5 p. de chlorure de nickel et on laisse tomber dans ce mélange lentement 10 p. d'une solution d'hypochlorite à 10 % Cl. actif. Le liquide distillé est traité par le bisulfite qui dissout l'aldéhyde orthonitrobenzoïque. Il se fait en même temps de l'acide benzoïque qui reste dans le liquide non entraîné. L'oxydation des dérivés sulfonés des carbures n'avait pas pu être réalisée jusqu'ici d'une manière pratique, il se fait presque exclusivement l'acide benzoïque sulfoné. D'après un brevet récent (2), on peut préparer les aldéhydes sulfonés nécessaires à l'obtention des colorants du triphénylméthane en oxydant les acides toluènesulfoniques par le bioxyde de manganèse en milieu sulfurique fumant à 25 % SO^3. Enfin les aldéhydes orthosulfonés peuvent encore être obtenues par la sulfonation directe de certains aldéhydes substitués tels que les aldéhydes toluiques. L'aldéhyde métatoluique sulfoné par l'acide fumant à 60 % d'anhydride entre 0 et 5° donne l'aldéhyde orthosulfoné presque pur (3) :

[Formule : noyau benzénique portant CHO, SO^3H (ortho) et CH^3 (méta)]

Le dinitrobenzaldéhyde a été préparé et étudié simultanément par Sachs et Kempf (4) et par Friedländer et Cohn (5). Il a été obtenu par les premiers en condensant le dinitrotoluène avec les nitrosés des amines tertiaires, et par les seconds en saponifiant le dinitrochlorure de benzyle obtenu par nitration directe du chlorure de benzyle paranitré en solution sulfurique. Les dérivés des dialkylparaamidobenzaldéhydes se trouvent décrits dans un mémoire de Sachs et Lewin (6).

Parmi les travaux scientifiques se rattachant directement à l'étude des produits organiques employés dans l'industrie des matières colorantes nous mentionnerons ceux de Rhode (7) sur la métatoluidine, de Schultz et Basch (8), sur l'éthylbenzylaniline de Friedländer sur les produits de condensation des amidobenzylalcools avec les phénols (9) de Nœlting et Thesmar (10) sur les dérivés nitrés des xylènes.

Enfin le procédé très simple de préparation du chlore indiqué par M. Graebe (11) peut également trouver place ici car il est extrêmement commode pour les laboratoires. Il consiste à faire tomber à froid de l'acide chlorhydrique concentré sur du permanganate solide, en chauffant légèrement vers la fin, il se dégage la quantité théorique de chlore.

DEUXIÈME PARTIE. — Matières colorantes.

Di et triphénylméthane. — La constitution de l'auramine qui d'après les travaux les plus récents semblait répondre à la formule quinonique :

$$\begin{matrix} Az(CH^3)^2 - C^6H^5 \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad C - AzH^2 \\ Az(CH^3)^2 = C^6H^4 \diagup \\ Cl \end{matrix}$$

a été soumise à un nouveau contrôle par M. Graebe qui arrive à des conclusions nettement différentes (12). La phénylauramine se combine à l'iodure de méthyle pour donner un iodométhylate, la phénylimidobenzophénone se conduit de même et dans ce dernier cas le produit possède incontestablement la formule :

$$(C^6H^5)_2C = Az(C^6H^5)(CH^3)I \quad \text{et par analogie} \quad [Az(CH^3)^2 - C^6H^4]_2C = Az(C^6H^5)(CH^3)I$$

Les propriétés chimiques de ces deux composés sont également les mêmes, ainsi les alcalis les décomposent en méthylaniline et respectivement en benzophénone et tétraméthyldiamidobenzophénone ; de plus, ils sont tous deux colorés, le premier en jaune et le second en orangé. On doit admettre une similitude dans la constitution et comme dans le cas de l'imidobenzophénone une forme quinoïde n'est pas possible, il doit en être de même pour l'auramine.

Parmi les colorants dérivés du triphénylméthane il n'y a pas de découverte remarquable à signaler. On continue à préparer des matières colorantes solides aux alcalis, en introduisant des groupements négatifs ou acides en ortho par rapport au carbone central. Mais même dans cet ordre d'idées le nombre de brevets est tout à fait restreint. Nous citerons seulement la condensation des tétralkyldiamidobenzydrols monosulfonés avec la métachlorodiméthylaniline (13) et la condensation des tétralkyldiamidobenzophénones avec les métatolyl α ou β-naphtylamines (14) qui

(1) DRP. 127388, 25 août 1900. — (2) Fabrique Sandoz, brevet français 320621, 23 avril 1902.
(3) Société chimique des usines du Rhône, brevet anglais, 21365, 26 novembre 1900.
(4) *Ber.*, XXXV, p. 1224 et 2704. — (5) *Ber.*, XXXV, p. 1265. — (6) *Ber.*, XXXV, 3569.
(7) Zeits. fur Farben und Textil chemie, I, 567. — (8) *Ber.*, t. XXXV, p. 1292.
(9) Monatshefte de Vienne, t. XXIII, p. 989. — (10) *Ber.*, XXXV, p. 628.
(11) *Ber.*, XXXV, p. 43. — (12) *Ber.*, XXXV, 2615. — (13) Geigy et Cie, DRP. 121836, 18 décembre 1900. — (14) Aktiengesellschaff, brevet anglais 22456, 10 décembre 1900.

fournissent des colorants solides aux alcalis. Il en est de même du procédé consistant à condenser les hydrols avec l'acide paratoluènesulfo, sulfonation et oxydation [1], qui donne des bleu-verts très brillants. Nous savons aujourd'hui qne la solidité aux alcalis des colorants du triphénylméthane n'est pas une propriété exclusive et spéciale à ceux qui possèdent un groupement sulfonique en ortho vis-à-vis du carbone méthanique. L'introduction d'un atome de chlore, de brome, ou d'un groupe négatif tel que AzO^2, CAz, CO^2CH^3, OCH^3 et même CH^3 a le même effet, mais il semble que la résistance aux alcalis soit en quelque sorte fonction de l'acidité du radical substitué. Au début on attribuait cette résistance à l'action décolorante des alcalis à la formation d'un sel interne entre le groupe SO^3H et un des atomes d'azote. Ainsi l'*érioglaucine* serait :

$$C\begin{cases} C^6H^4 - Az - R^2 \\ C^6H^4 = Az - R^2 \end{cases} \quad C_6H_4 - SO^3 \text{ (lié à Az)}$$

Ce sel ne serait pas détruit par les alcalis et par suite ne serait pas décoloré. Mais si on remplace le groupe SO^3H par un autre groupe négatif non susceptible de former des sels tel que AzO^2, Cl, etc., on ne peut plus attribuer la solidité aux alcalis à une cause du même genre. Il est probable que dans ces cas les alcalis régénèrent la base du colorant mais sous une forme colorée contrairement à ce qui arrive pour les dérivés non substitués en ortho dont la base régénérée est incolore. Car d'après des expériences déjà anciennes de Georgievics et d'autres plus récentes de Hantzsch [2], il semble démontré que les bases des matières colorantes du triphénylméthane peuvent exister sous deux formes, l'une colorée ayant les allures d'une base ammonium qui se transpose en base incolore carbinolique :

$$\begin{matrix}R' \\ R''\end{matrix}\!\!>C=\langle C_6H_4\rangle=AzR^2(OH) \longrightarrow \begin{matrix}R' \\ OH \\ R''\end{matrix}\!\!>C-\langle C_6H_4\rangle-AzR^2$$

Il faudrait donc admettre que l'introduction d'un groupe négatif en ortho empêche l'isomérisation de la base colorée en base carbinolique incolore. Au point de vue théorique, il convient de signaler un colorant dérivant à la fois du triphénylméthane et du fluorène, obtenu par MM. Haller et Guyot. C'est le premier représentant d'un groupe intéressant.

Enfin parmi les dérivés du triphénylméthane que nous avons encore à examiner se trouvent les *phtaléines*.

Là encore, nous n'y trouvons que peu de nouveauté.

On sait depuis longtemps que les acides dialkylamidobenzoylbenzoïques se condensent avec 1 mol. d'un métaamidophénol pour donner des dérivés non symétriques soumis ultérieurement à l'éthérification pour les transformer en rhodamines. Les Fabriques Bâloises de produits chimiques [3] réunissent ces opérations en une seule en opérant en présence de sulfate de méthyle naissant. Par exemple, on chauffe à 100° le mélange de 56 kilogrammes d'acide diéthylamidooxybenzoylbenzoïque avec 360 kilogrammes d'H^2SO^4 monohydraté et 80 kilogrammes d'alcool méthylique. Quand l'éthérification de l'acide est terminée on ajoute 24 kilogrammes d'orthoamidoparacrésol 1, 2, 4 et on chauffe jusqu'à dissolution complète. En versant dans l'eau le sulfate de l'éther de la rhodamine se précipite cristallisé. Les nuances de ces produits dissymétriques sont plus bleues que celles des composés symétriques.

D'après un brevet des Farbwerke de Hœchst [4], la condensation des acides dialkylamidooxybenzoylbenzoïques avec les amidophénols se fait beaucoup mieux si on emploie des dérivés acétylés de ces amidophénols et qu'on saponifie ultérieurement le produit ainsi obtenu.

Acridines. — Une intéressante méthode de synthèse des dérivés acridiniques a été trouvée par la maison Geigy [5] ; elle consiste à condenser une métatoluylène diamine avec le β-naphtol sous l'influence du soufre. Il y a départ d'hydrogène sulfuré et formation du noyau acridinique :

$$HCl, AzH^2-C_6H_3(AzH^2)-CH^3 + OH-C_{10}H_7 + S^2 = 2\,H^2S + H^2O + \text{(AzH}^2\text{, HCl)-acridine (Az, CH)}$$

Si l'on remplace le β-naphtol par la β-naphtylamine, il se dégage de l'ammoniaque ; enfin on peut opérer au sein d'un véhicule inerte tel que la glycérine, la naphtaline, ou un excès de β-naphtol.

Les procédés de préparation des acridines indiqués dans les revues précédentes ont été géné-

(1) Farbwerke Leonhardt, brevet anglais 2907, 11 février 1901. — (2) Hantzsch, *Ber.*, 1900, 278.
(3) Brevet anglais 26602, 30 décembre 1901, DRP. 132066, 23 juin 1901.
(4) Brevet anglais, 12202, 14 juin 1901. — (5) Geigy, DRP. 130360, 25 août 1901.

ralisés et jusqu'à un certain point modifiés. Ainsi dans les brevets allemands 104667, 104748, 108273 de 1889 [1]. M. Ullmann indiquait un procédé général consistant à condenser l'aldéhyde formique ou l'aldéhyde benzoïque avec les 2 molécules d'une métadiamine et à faire réagir sur ce produit le β-naphtol ou inversement. D'après les brevets plus récents [2], il résulte qu'on arrive au même but en condensant les aldéhydes *avec* 1 *molécule* d'une métadiamine et faisant réagir sur ces produits le β-naphtol. La réaction est alors la suivante :

CH^3 — C_6H_2 — AzH^2 (AzH^2) + CHO — C_6H_5 + OH — $C_{10}H_6$ + O = CH^3 — / AzH^2 — (acridine, C — C^6H^5, Az)

En employant ce procédé dans le cas de l'aldéhyde para-amidobenzoïque : Ullman et Grether [3] ont réussi à préparer un dérivé correspondant à la chrysaniline.

On s'est aussi beaucoup occupé des dérivés alkylés des acridines dans lesquels les radicaux alcooliques sont soudés à l'azote acridinique et désignés sous le nom d'*acridinium*. Ils diffèrent des décrivés acridiniques simples en ce que leurs sels ne sont pas décomposés par l'ammoniaque, la base n'est mise en liberté que par les alcalis caustiques. Ils possèdent également une nuance plus rougeâtre. Ces dérivés se préparent d'après un brevet de Hœchst [4], en traitant la leucoacridine par l'alcool en présence d'acide chlorhydrique. Jusqu'ici on n'avait obtenu les acridiniums qu'au moyen d'agents d'alkylation puissants tels que les bromures, les iodures alcooliques, les éthers sulfuriques neutres, etc. Le mode opératoire indiqué dans le brevet est le suivant :

A une solution de 400 grammes de métatoluylènediamine dans 1 000 centimètres cubes d'eau et 400 centimètres cubes d'acide chlorhydrique on ajoute à la température ordinaire 125 grammes d'aldéhyde formique à 40 % et le tout est abandonné pendant 10 à 12 heures. Le dérivé du diphénylméthane ainsi obtenu est traité par 250 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré en vase clos à 140° pendant 4 heures. Après refroidissement la solution de leucoacridine est traitée directement par 250 grammes d'alcool méthylique à 160-170° pendant 1 à 2 heures. Le leuco ainsi formé s'oxyde à l'air et plus rapidement par l'addition de chlorure ferrique.

Les dérivés benzylés de l'acridinium se préparent en traitant les bases acridiniques par le chlorure de benzyle en présence d'un solvant tel que l'α-nitrobenzine [5]. Les acridiniums ainsi qu'il ressort des beaux travaux de M. Ullmann [6], doivent être représentés par la formule générale :

X ⟋ CH ⟍ Y ; ⟍ Az ⟋ ; R ⟋ ⟍ Cl(Br. OSO^3. CH^3)

Enfin les acridines ont été soumises à une série de réactions encore très mal connues qui, d'après les brevets, augmentent l'intensité et font virer les nuances de ces colorants vers le rouge. Les produits ainsi préparés possèdent des constitutions naturellement encore inconnues, et il est même très probable qu'ils ne constituent pas des individus chimiques uniques, mais plutôt des mélanges.

Ainsi en chauffant en milieu acide le tétraamidoditolylméthane avec de l'acide monochloracétique [7] ou ses éthers [8], il se forme un mélange d'un colorant jaune et d'un autre colorant orangé. La proportion de colorant orangé augmente en prenant un excès d'acide monochloracétique. On arrive à un mélange analogue en traitant les leucodérivés des acridines elles-mêmes par l'acide monochloracétique. D'autre part, les acridines, ou mieux leurs leucodérivés, ont aussi été condensés avec les amines en présence d'aldéhyde formique [9]. Ainsi, la 3,6 diamido, 2,7 diméthylacridine traitée par la métatoluylènediamine et l'aldéhyde formique donne un colorant très intense et plus solide à la lumière et aux alcalis que les produits dont on est parti. A la place d'une métadiamine on peut aussi se servir d'une monoamine telle que l'aniline, la toluidine, la xylidine, etc. [10]. Enfin, les acridines renfermant des groupes amidés primaires ou secondaires peuvent être condensés avec l'aldéhyde formique seule sous pression [11].

Tous ces produits sont décrits comme possédant des nuances très vives et très solides.

(1) Voir *Moniteur scientifique*, 1900, p, 735. — (2) Ullmann, DRP. 127586, addition à DRP. 108273. Ullmann, DRP. 128754, addition à 104667, DRP. 130721, du 7 juillet 1898. DRP. 130943, 7 juillet 1898.
(3) Zeits. f. Textil und Farbenchemie, t. II, p. 89, 1903. — (4) Meister, Lucius et Brüning, brevet anglais, 9126, 19 avril 1902. — (5) Meister, Lucius et Brüning, brevet anglais, 24400, 30 novembre 1901. — (6) *Ber*. XXXIII, 2470 et XXXIV, 4307. — (7) Meister, Lucius et Brüning, DRP. 1337888, 6 octobre 1901. — (8) DRP. 136729, 2 mars 1902. — (9) Cassella, DRP. 131365, 5 juillet 1901.
(10) Cassella, DRP. 132116, 12 octobre 1901. Addition au précédent.
(11) Cassella, DRP. 135771, 7 septembre 1901.

Azoïques

Généralités. — Le groupe des colorants azoïques est après celui du triphénylméthane le plus anciennement connu ; les premiers azoïques datent en effet de 1864. Pendant très longtemps l'extrême facilité et la complète généralité de leur méthode de préparation a été amplement mise à profit par les chimistes s'occupant de matières colorantes. C'est ce qui a fourni cette abondance de produits que l'on ne rencontre dans aucun autre groupe de colorants. La découverte, par Bœttiger, en 1884, des azoïques directs dérivés de la benzidine, vint donner une impulsion nouvelle et un intérêt particulier aux azoïques des paradiamines. Pendant ce temps, l'étude des dérivés de la naphtaline ; devant fournir les composants nécessaires à la confection d'azoïques les plus divers, s'achevait rapidement et il sembla pendant un certain nombre d'années que l'ère des azoïques était définitivement passée et avec elle aussi celle des dérivés de la naphtaline. Cependant certains faits isolés dont l'importance avait échappé furent repris et en quelque sorte soumis à une généralisation d'où est sorti un assez grand nombre de colorants importants. C'est ce qui explique pourquoi cette année les brevets concernant les azoïques sont devenus plus nombreux.

Avant de passer en revue, ces récentes découvertes, il est intéressant de signaler un travail de M. Vaubel (1) sur la présence des amidoazoïques dans les colorants azoïques du commerce. La quantité d'amidoazoïque peut être déterminée en se basant sur la décomposition par l'acide chlorhydrique qui fournit de l'azote d'après l'équation :

$$C^6H^5 . Az : Az . Az . C^6H^5 + H^2O = C^6H^5OH + C^6H^5 . AzH^2 + Az^2,$$

ou encore en se servant de la réaction du brome (hypobromite).

$$C^6H^5 . Az : Az . AzH . C^6H^5 + 3Br^2 + H^2O =$$
$$C^6H^5 . Az : Az . Br + C^6H^2Br^3 . OH + 2HBr.$$

La présence de diazoamidés n'a pas été constatée chez tous les colorants examinés. Ainsi l'Orangé D, l'Ecarlate de Crocéine, le Congo, le Jaune nouveau G. M., etc., n'en contiennent pas, tandis que le Ponceau 4R, etc., en renferment.

Pour l'exposé du chapitre des colorants azoïques, nous diviserons ces produits en deux classes :

1° Les azoïques pour coton ;

2° Les azoïques pour laine.

En commençant dans les deux cas par les produits les plus simples, c'est-à-dire les monoazoïques. Comme le nombre des colorants azoïques nouveaux est considérable, nous n'avons pas la prétention de les décrire tous ; nous ne citerons que les plus importants en insistant plus particulièrement sur les règles générales qui peuvent se dégager de cette étude.

Azoïques pour coton. — On admettait encore, il y a 2 ou 3 ans, que la faculté de donner naissance à des azoïques substantifs appartient aux paradiamines et à elles seules. C'est-à-dire que l'on ne tenait pas compte de l'influence exercée sur les propriétés d'un azoïque par le composé auquel on a copulé le dérivé diazoïque d'une amine. On savait cependant déjà depuis très longtemps que l'acide diamidostilbènedisulfonique qui peut être considéré comme une paradiamine fournit des colorants azoïques substantifs de très grande valeur ; au contraire l'acide diamidodibenzyldisulfonique qui n'en diffère que par le surplus de 2 atomes d'hydrogène :

$$AzH^2 . C^6H^3 . (SO^3H) . CH : CH . C^6H^3(SO^3H)AzH^2$$

et

$$AzH^2 . C^6H^3 . (SO^3H) . CH^2 . CH^2 . C^6H^3(SO^3H)AzH^2$$

donne des matières colorantes azoïques ne présentant aucune affinité pour le coton lorsqu'on le combine avec les composants usuels. On avait attribué cette différence remarquable à la présence de la double liaison qui devenait ainsi la cause implicite de la substantivité dans ce cas particulier. Cependant la maison Bayer, dans un brevet datant de 1898 (2), montra qu'en choisissant convenablement le second composant, il est possible d'obtenir même avec l'acide diamidodibenzyledisulfonique des colorants substantifs. Ainsi le tétrazoïque de la diamine précédente combiné à la nitro-métaphénylène ou toluylènediamine fournit des jaunes directs.

Une série tout entière de composés pouvant servir de seconds composants et conférant alors à la molécule même d'un simple monoazoïque des propriétés substantives, comprend les dérivés de l'acide 2, 5, 7-amidonaphtolsulfonique. Dans la Revue de l'année dernière, M. Suais (3) a déjà insisté sur cette particularité. L'acide en question est un isomère de l'acide γ, on lui a donné le nom d'acide J.

---

(1) Vaubel. Zeits. f. Textil und Farbenchem., 1902, p. 3.
(2) Bayer et Cie, DRP. 101861, 13 octobre 1898.
(3) *Moniteur scientifique*, 1902, p. 801.

SO^3 — [naphtalène] — AzH^2 ; OH

Acide J

OH ; SO^3H — [naphtalène] — AzH^2

Acide γ

Ces deux acides diffèrent par leurs propriétés d'une manière assez sensible : l'acide γ a une tendance à faire virer au noir la nuance des azoïques dans la composition desquels il entre, tandis que son isomère donne plutôt des bleus et des violets. C'est ainsi que cet acide J a déjà servi à la préparation des azoïques connus sous le nom de violets et bleus diamine. Mais de plus, les azoïques dérivés de l'acide J possèdent une plus grande affinité pour les fibres végétales que ceux de l'acide γ et on a reconnu ce fait inattendu que même les monoazoïques obtenus en combinant ces dérivés à l'α-diazonaphtaline teignent le coton sans mordant. Cette propriété se conserve même lorsque le groupe amidé est substitué par des groupements atomiques les plus variés ; quelques-uns de ces produits ont déjà été mentionnés dans les Revues précédentes, notamment les urées, les thio-urées, etc., qui s'obtiennent en traitant l'acide J par le phosgène (1) ou le thiosphosgène (2). On obtient ainsi des dérivés symétriques du type :

SO^3H — [naphtalène (OH)] — AzH — CO — AzH — [naphtalène (OH)] — SO^3H

qui sont ensuite combinés aux monoazoïques et aux tétrazoïques pour donner des colorants disazoïques sur lesquels nous aurons à revenir. Mais, même avec une seule molécule d'un monoazoïque, les colorants résultants sont des colorants directs. On a proposé de remplacer les dérivés de cette forme par des composés dissymétriques. Par exemple, en soumettant à l'action du phosgène un mélange d'acide J et d'amidoacétanilide, on obtient le composé :

SO^3H — [naphtalène (OH)] — AzH — CO — AzH — C^6H^4 — AzH — $COCH^3$

lequel combiné au diazobenzène fournit un rouge pour coton solide aux acides (3). De même l'acide J combiné à l'isocyanate de phényle, donne la thio-urée dissymétrique :

SO^3H — [naphtalène (OH)] — AzH — CS — AzH^2

susceptible de donner des colorants directs (4).

Enfin comme monoazoïques pour coton, signalons certains azoïques obtenus en combinant les safranines diméthylées ou diéthylées non symétriques avec la monométhylaniline en milieu acide (5). Ils teignent le coton mordancé au tannin en bleu et bleu vert.

Disazoïques. — On a proposé un grand nombre de disazoïques symétriques ou non en combinant les urées, thio-urées, etc., dérivées de l'acide amidonaphtol 2, 5, 7, avec 2 molécules d'un monoazoïque identique ou différents, ou encore à 1 molécule d'un tétrazoïque des paradiamines. Un autre procédé permettant d'arriver à ces mêmes produits c'est de partir des monoazoïques amidé et de les combiner au phosgène ou au sulfure de carbone (6). Comme produits se rattachant à ce type, il faut citer les azoïques dérivés de l'acide diamidodiphénylurée sulfonique. La

(1) Bayer et Cie. DRP. 122904, 16 nov. 1901.— (2) Bayer et Cie, DRP. 126133, addition au précédent.
(3) Société pour l'Ind. chimique de Bâle. Brevet anglais, 8895, 8 mai 1902.
(4) Bayer, DRP. 136614, 31 janvier 1901 et DRP, 135167, addition à 122904. Br. anglais 7250, 6 avril 1901. — (5) Kalle, DRP. 128618, 15 février 1902.
(6) Bayer, DRP. 129388, 6 janvier 1901. Brevet français 311339, 30 mai 1901.

p.-p.-diamidodiphénylurée disulfonique s'obtient en combinant le phosgène avec l'acide p.-nitro-amidobenzène sulfonique et réduisant les groupes nitrés :

$$SO^3H - C_6H_3(AzO^2) - AzH^2 + COCl^2 + AzH^2 - C_6H_3(AzO^2) - SO^3H =$$

$$SO^3H - C_6H_3(AzO^2) - AzH - CO - AzH - C_6H_3(AzO^2) - SO^3H + 2\,HCl$$

ou encore en combinant le phosgène à l'acide p.-phénylène diamine monosulfonique [1].

Cette diamine est alors susceptible d'être tétrazotée et combinée à des amines des naphtylamines ou des naphtols, pour donner des colorants très solides. D'après les indications du brevet la solidité de ces colorants serait du même ordre que celle des dérivés de l'alizarine. On arrive au même résultat en partant des monoazoïques de la forme :

$$AzH^2 - C_6H_3(SO^3H) - Az = Az - R$$

que l'on combine au phosgène [2]. A la place de la p.-p.-diamidodiphénylurée on peut également se servir de l'isomère méta, la métadiamidodiphénylurée. La combinaison du tétrazoïque avec 1 molécule d'amidonaphtol sulfonique 2, 5, 7 et 1 mol. d'un autre composant ou même avec 2 molécules d'amidonaphtol sulfo donne des colorants qui diazotés sur fibre et combinés avec le β-naphtol fournissent des bordeaux solides [3]. Cette méthode n'est pas nouvelle, le *Jaune coton G.* de la Badische Anilin und Sodafabrik s'obtient en combinant le phosgène à 2 molécules de l'amidoazoïque :

$$AzH^2 - C_6H_4 - Az = Az - C_6H_3(COOH) - OH$$

Tous ces colorants dérivés des urées rentrent vraisemblablement dans la classe des colorants « Benzo », de Bayer.

Une série très intéressante de matières colorantes se trouve décrite dans les brevets de l'Aktiengesellschaft de Berlin : elles dérivent des diamidocrésols. En diazotant l'éther de l'acétyldiamidoparacrésol, le combinant à l'acide de Clève (1, 6 ou 1, 7), naphtylaminesulfo, rediazotant et combinant à l'acide γ on arrive à un colorant acétylé du type [4].

$$COCH^3.\,AzH - C_6H_2(CH^3)(OCH^3) - Az = Az - \text{Acide de Clève} - Az = Az - \text{Acide } \gamma$$

Si on part de l'éther du nitroamidoparacrésol que l'on diazote et que l'on traite de la même manière, on obtient après réduction d'un groupe nitré une matière colorante isomère [5] :

$$AzO^2\,(AzH^2) - C_6H_2(CH^3)(OCH^3) - Az = Az - \text{Acide de Clève} - Az = Az - \text{Acide } \gamma.$$

(1) Bayer, DRP. 132511, 11 mai 1900 et DRP. 133466, 22 mai.
(2) Bayer, DRP. 131513, 10 mars 1901.
(3) Bayer, DRP. 134932, 22 juillet 1900.
(4) Aktiengesellschaft, DRP. 126173, 9 décembre 1900 et brevet anglais, 2188, 31 janvier 1901.
(5) Aktiengesellschaft, DRP. 126174, 31 janvier 1901.

Les propriétés tinctoriales ne diffèrent pas beaucoup, ils donnent tous deux des gris–bleu qui sont susceptibles d'être diazotés sur fibre.

Le nitroamidocrésol ou mieux son éther, peut également servir à d'autres combinaisons variées, ainsi le produit intermédiaire obtenu avec l'acide de Clève peut être rediazoté et combiné à l'acide naphtolsulfo 2,6, après réduction du groupe nitré ou à un violet gris [1].

AzH³ — AzH. COCH³ — Cl

A la place de l'acétyl amidocrésol on peut employer un composé qui s'en rapproche : le monoacétyldiamidoparachlorophénol :

ou bien le nitroamidoparachlorophénol. On aura ainsi de nouveau deux isomères ne présentant pas entre eux de nuances bien différentes [2].

Ces colorants rediazotés sur fibre et combinés au β-naphtol donnent des bleu-indigo. On a aussi préparé des disazoïques dérivés des éthers de la diamidohydroquinone. On part du dérivé monoacétylé :

AzH² — OR — OR — AzH (COCH³)

que l'on diazote, combine à l'acide de Clève, rediazote et combine avec un acide naphtolsulfonique puis saponifie le groupe acétyle. Ces colorants teignent le coton et par diazotation sur fibre et combinaison avec le β-naphtol ils donnent des bleus à bleu-noir [3].

La matière première s'obtient en nitrant puis réduisant l'éther de l'acétylamidohydroquinone, mais son prix de revient doit être assez élevé.

Enfin on a préparé des colorants directs au moyen des pyrazolones, dérivées des composés naphtaléniques obtenus en condensant l'acide dioxytartrique aux hydrazinaphtols. Ces pyrazolones peuvent être combinées aux diazoïques ; la combinaison se fait dans le noyau naphtalénique et ces colorants, dont les nuances varient du jaune au violet, sont très résistants à l'action de la lumière et du lavage [4].

Polyazoïques. — Parmi les polyazoïques un certain nombre de dérivés de l'acide de Clève ont acquis une grande importance. C'est ainsi que, en diazotant, l'acide monacétylnaphtylènediamine 6 ou 7 sulfonique, le combinant à l'acide de Clève, rediazotant, recombinant à ce même acide puis finalement à l'acide amidonaphtolsulfonique, on arrive à un colorant de la forme :

Az = Az — Acide de Clève — Az = Az — Acide de Clève — Az = Az — Amido-naphtolsulfo.

SO³H — (a) — AzHX

On a reconnu depuis que même si la molécule ne renferme pas le groupe AzH. X, on obtient encore des colorants directs de valeur pourvu que le groupe sulfonique (*a*) se trouve en position 6 ou 7 [5]. A la place de l'acétyl–naphtylènediaminesulfonique on peut aussi employer une p-amidoacétyl-alkylaniline. On obtient des bleus directs très solides à la lumière et au foulon.

Les paradiamines ont aussi servi à préparer de nouveaux colorants polyazoïques directs plus ou moins compliqués. C'est ainsi qu'on a obtenu des noirs directs en diazotant le produit :

Paradiamine ⟨ Az = Az — Acide de Clève ; Az = Az — Acide G.

et le combinant à 1 mol d'une métadiamine. C'est probablement le groupe amidé de l'acide G qui est attaqué par le nitrite [6]. Lorsque la paradiamine est la paraphénylènediamine on obtient les mêmes produits en combinant d'abord l'acide G avec 1 mol. d'une métadiamine puis combinant cette chryzoïdine au p. diazobenzène azo α–naphtylamine sulfo (1,6 ou 1,7) [7].

(1) Aktiengesellschaft, DRP. 126676, 30 décembre 1900.
(2) Aktiengesellschaft, DRP. 131364, 2 juin 1901, DRP. 131963 et brevet anglais 13377, 1er juillet 1901.
(3) Fabwerke Hœchst, DRP. 139286, 10 décembre 1901.
(4) Bayer, DRP, 138903, 12 août 1900.
(5) Cassella, Br. anglais 22306, 5 novembre 1901.
(6) Farbwerke Hœchst, DRP. 131986, 20 avril 1898.
(7) DRP. 131987, addition au précédent.

Les azoïques de formule :

Dianisidine < Acide J. phenylé. / Acide 1.8 amidonaphtol. (4 ou 5 sulfo)

sont des violets bleus très solides (1). En se servant de l'acide K comme terme moyen, la maison Kalle a préparé des verts et bleu-verts (2). Signalons encore des noirs directs obtenus en combinant la p-amido acétanilide diazotée à l'acide toluylène-diamine sulfo : saponifiant, tétrazotant et combinant à 1 mol. d'acide G et 1 mol. de métatoluylènediamine (3).

CH^3 ; AzH^2 — ⬡ — AzH^2 ; SO^3H

b) Azoïques pour laine. — La majorité des brevets concernant ces colorants se rapporte à des dérivés des orthoamidophénols. Les azoïques préparés en combinant l'orthooxyazobenzène ou plus spécialement ses produits de substitution à des seconds composants très variés, possèdent la remarquable propriété de pouvoir être rendus extrêmement résistants lorsqu'ils sont traités sur la fibre par des sels de chrome ou de cuivre. Cette propriété est commune aux mono ou disazoïques et aux polyazoïques. On arrive ainsi à des nuances foncées, noires, brunes, vertes ou bleues dont la résistance après chromage est comparable à celle des laques des dérivés anthracéniques. Peut-on produire des colorations très intenses et très nourries avec des azoïques dont la molécule est beaucoup plus simple que celle des polyazoïques que l'on employait naguère. Comme matière première, l'expérience a démontré qu'il est plus avantageux de se servir de dérivés de l'ortho-amidophénol possédant des groupes négatifs substitués en ortho ou en para ou même dans ces deux positions par rapport à l'hydroxyle. Les chloro, nitro, sulfo, amidophénols ont été préparés dans ce but ; mais un produit qui s'est montré très précieux dans ce cas c'est l'acide picramique qui remplit précisément ces conditions :

OH ; AzO^2 — ⬡ — AzH^2 ; AzO^2

On a aussi cherché à accumuler les groupes chromophores dans la molécule de l'amine ellemême ce qui permet alors de se servir de seconds composants très simples comme le β-naphtol par exemple. Ainsi on s'est servi de l'orthodiamidophénol, de l'o-p-amidophénol, etc.

Monoazoïques. — On a utilisé également ces propriétés précieuses des colorants ortho-oxyazoïques chez les dérivés de l'acide chromotropique ou péridioxy-naphtoldisulfo 1,8,3,6. Ainsi le colorant décrit dans le brevet allemand 114810 obtenu en combinant la diazo-para-nitrochloraniline à l'acide chromotropique est réduit puis le groupe amidé est éthérifié. On arrive ainsi à un type :

Cl ; AzHR — ⬡ — Az = Az — (naphtalène : OH, OH ; SO^3H, SO^3H)

dont les représentants sont très solides surtout après chromage (4).

Les dérivés ortho-amidophénoliques ont été largement employés pour la préparation des noirs pour laine : le p-chloroorthoamidophénolsulfonique, probablement de la formule suivante :

OH ; ⬡ — AzH^2 ; SO^3H — ; Cl

s'obtient en traitant le parachloro-o-nitrophénol par le sulfite ou le bisulfite de soude (5). Diazoté et combiné à l'acide amidonaphtolsulfonique H, il donne des bleus pour laine qui sont plus solides quand la teinture s'effectue en présence de sels de cuivre. Il sert également, comme nous le verrons, pour préparer des polyazoïques.

Les nitro-ortho-amidophénols ou leurs acides sulfoniques ont été combinés aux méta-amidoalkylsulfamides possédant un groupe substitué en para du groupe sulfamidé :

(1) Badische, DRP. 134029, 23 novembre 1900.
(2) Kalle, DRP. 133714, 8 décembre 1899.
(3) Dahl. DRP. 139127, 11 mai 1902.
(4) Casella, DRP. 135015, 14 juillet 1901, brevet anglais 15924, août 1901.
(5) Aktiengesellschaft, brevet anglais 11753, 8 juin 1901.

X — AzH² — AzH. SO²R.

Les colorants ainsi préparés fournissent, lorsqu'ils sont teints simultanément avec des mordants de chrome, des nuances allant du rouge jaunâtre au violet (1). Ces mêmes amidophénols, combinés à l'acide naphtylènediamine 1,8,4 sulfonique et les produits traités par l'acide nitreux, sont convertis en dérivés azimidés teignant en bleu foncé en présence de sels de cuivre (2). Des composés plus simples obtenus au moyen des diazoïques de l'α-chloro 2-amidophénolsulfo et du β-naphtol ou de ses acides 6 ou 7 sulfoniques teignent la laine en rouge devenant bleu à violet noir après un chromage (3).

Les monoazoïques obtenus en combinant le diazoïque des acides orthoamidophénolparasulfoniques aux dioxynaphtalines α_1 α_3, α_1 β_4, β_1 β_3 etc, teignent la laine également en rouge ou violet et deviennent noir intense par un passage en sels de chrome (4).

Dans une série de brevets du plus haut intérêt, la Badische Anilin und Soda Fabrik a montré que l'on arrive à des composés du type de l'orthoamidophénol ou naphtol par une méthode aussi curieuse qu'inattendue. Ce procédé repose sur l'observation suivante : lorsque l'on traite le dérivé diazoïque d'une amine substituée en ortho par un groupement négatif, par les alcalis ou mieux les sels alcalins, ou encore par les sels alcalins à acide organique, il y a élimination du groupe négatif et remplacement par le groupe OH.

Ainsi, en traitant la diazo-ortho-nitraniline parasulfonique par les sels alcalins des acides organiques, le groupe AzO² est remplacé par OH, de sorte qu'en combinant le diazoïque ainsi transformé aux composants usuels on obtient les mêmes colorants que ceux dérivés de l'o-amidophénol sulfonique (5). La même réaction se produit avec l'acide trichloro-aniline sulfonique (6), ce composé s'obtient en sulfonant puis nitrant la trichlorobenzine, la réduction fournit la trichloraniline sulfo qu'on diazote et traite par l'acétate de soude (7). Enfin le diamidochlorobenzène sulfonique tétrazoté et traité dans les mêmes conditions fournit l'o-o-diamidophénol sulfonique tétrazoté (8) et la chloro-2-diazonaphtaline-5-sulfonique fournit la diazo-oxynaphtaline correspondante (9).

Il est bien évident que l'on n'a pas à isoler ces produits intermédiaires et que aussitôt la diazotation effectuée dans les conditions voulues, le produit est combiné de suite aux composants classiques. Les colorants résultants sont traités ensuite sur la fibre par les sels de chrome ou de cuivre.

L'action de ces sels métalliques n'a pas encore été étudiée jusqu'ici, on peut admettre que c'est en partie un processus d'oxydation, mais il est vraisemblable qu'il y a en même temps formation de sels métalliques de la matière colorante elle-même.

Disazoïques et Polyazoïques. — Les dérivés des o-amidophénols, qui ont acquis une si grande importance dans la préparation des monoazoïques pour laine, peuvent naturellement servir à la fabrication de dérivés disazoïques. C'est ainsi que l'acide p-chloro-orthoamidophénolsulfonique combiné au produit intermédiaire résultant de l'α-naphtylamine et de l'acide 1,8 amidonaphtol-4 sulfonique en solution alcaline et acide donne des bleus pour laine très purs (10). De même les disazoïques préparés au moyen de l'acide diamidochlorobenzène sulfonique dont le tétrazoïque traité par les alcalis se transforme en dérivé du phénol par suite du changement de Cl par OH possèdent des nuances foncées très résistantes. C'est ainsi que parmi les disazoïques symétriques :

OH — R — Az = Az — — Az = Az — R — SO³H

dans lesquels R est du β-naphtol, sont bruns devenant bleu-noir par chromage avec la dioxynaphtaline 2,7 également, de même la majorité des colorants dissymétriques sont aussi des noirs bleutés ou violacés (11). Le diamidophénol sulfonique isomère :

OH — SO³H — — AzH² — AzH²

fournit avec 2 mol. de β-naphtol un brun devenant noir par un chromage (12).

La même réaction du passage d'une amine o-substituée à un o-amidophénol se trouve appliquée au cas de la préparation de l'acide diamidochlorobenzylsulfonique et de colorants disazoïques qui en dérivent.

(1) Aktiengesellschaft, DRP. 135016, 7 août 1901. Brevet anglais 4028, 17 février 1902.
(2) Cassella, DRP. 139908, 3 décembre 1901. — (3) Farbwerke Hœchst, DRP. 138043, 21 mai 1901.
(4) Bayer et Cie, brevet anglais 18569 et 18139, août 1902.— (5) Badische, DRP. 138268, 18 mai 1901.
(6) Badische, DRP. 139327, 21 juillet 1901, addition au précédent.— (7) Badische, brevet anglais 20551, 14 octobre 1901.— (8) Badische, brevet anglais 16811, 21 août 1901, brevet français 313671, même date.
(9) Badische, brevet anglais 6615, 18 mars 1902. — (10) Aktiengesellschaft, brevet anglais 11753, 8 juin 1901 et 12598, 20 juin 1901. DRP. 135014, 16 juin 1901.— (11) Badische, brevet français 313671, 21 août 1901. — (12) Compagnie parisienne, brevet français 313748, 23 août 1901.

L'acide p–chlorobenzysulfonique est nitré puis réduit, et le tétrazoïque traité par les carbonates alcalins perd Cl qui est remplacé par OH.

Les colorants disazoïques qui en dérivent teignent la laine en rouge brun et deviennent noir par un chromage subséquent (1).

Parmi les azoïques pour mordants, dérivés de l'acide salicylique, il faut citer ceux se rattachant à l'acide chloro-salicylique. L'acide salicylique est chloré au sein de la nitrobenzine puis nitré et réduit ; le diazoïque combiné à l'acide de Clève, et le produit intermédiaire rediazoté et combiné au β-naphtol, teint la laine en violet que le passage en sels de chrome fait passer au noir bleu (2). Des bruns pour mordant du type :

$$Az = Az - C^6H^3 \begin{cases} OH \\ COOH \end{cases}$$

$$C^6H^4 - Az = Az - X$$

s'obtiennent en combinant l'acide méta-amidobenzène azosalicylique avec l'acide 1,4 naphtolsulfo ou 1,3,6 naphtoldisulfo, etc. (3) ou encore en combinant le tétrazo-o-p-phénol sulfonique avec 2 mol. de β-naphtol.

Azoïques pour laques. — Il existe un certain nombre de brevets relatifs à la préparation des monoazoïques caractérisés par ce fait que leurs sels sont insolubles dans l'eau et peuvent convenir par conséquent à la préparation de laques colorées. Ces brevets sont la propriété de la Badische Anilin und Soda fabrik et des Farbenfabriken de Hoechst.

Ainsi la p-chlorométanitraniline sulfonée à 170-180° fournit un acide chloronitranilinesulfonique de constitution :

(noyau benzénique : AzH^2, SO^3H, AzO^2, Cl)

qui, diazoté et copulé au β-naphtol, donne un azoïque dont les sels alcalins, ou alcalino-terreux, sont rouges et insolubles dans l'eau (4). La 4-chloraniline 6 ou 5 sulfonée remplit les mêmes conditions (5) ainsi que le diazoïque de l'acide amido-naphtylméthane sulfonique de la constitution

(noyau naphtalénique : $CH^2 - SO^3H$, AzH^2)

qui combiné au β-naphtol donne un rouge. Malgré la présence du groupe SO^3H, ces monoazoïques forment des sels insolubles ; bien plus, la combinaison du diazo de l'acide 2-naphtylamine 1,5 disulfo avec le β-naphtol donne également des produits dont les sels sont très peu solubles *malgré les 2 groupes sulfoniques* (6).

D'autre part, l'acide p–nitraniline o–sulfonique diazoté et copulé au β-naphtol, aussi bien que son isomère l'acide orthonitranilineparasulfonique, possèdent également les qualités requises pour donner des laques. On constate dans les deux produits une légère différence de nuance, ceux dérivés de l'o-nitraniline p-sulfonique étant plus jaunes que les autres (7).

Colorants anthracéniques

On a admis pendant longtemps que les colorants anthracéniques ne peuvent être employés en teinture qu'à l'état de laques insolubles que certains d'entre eux sont susceptibles de former avec les oxydes métalliques. Cette propriété de former des laques colorées a été regardée pendant longtemps comme conséquence de la présence de deux hydroxyles, en ortho, et voisins du groupe carbonyle dans la molécule de l'anthraquinone. Ces conditions constituent la règle de Kostanecki et Liebermann et le colorant type des oxy-anthraquinones pour mordants, est l'alizarine : ou 1,2 dioxy-anthraquinone.

(formule : CO, OH, OH, CO)

Aussi, tous les efforts ont-ils porté sur la préparation de dérivés polyhydroxylés de l'alizarine, dont on en connaît un très grand nombre. Récemment seulement l'on a remarqué que certaines amido-oxy-anthraquinones et diamido-anthraquinones substituées et sulfonées ou non constituent des matières colorantes très précieuses et remarquables par la pureté et la solidité extraordinaires de leurs nuances. Et grâce aux efforts de la Badische Anilin und Sodafabrik de la maison Bayer et Cie, le nombre de ces nouveaux colorants s'est rapidement accru. De plus, des travaux récents ont montré que la règle de Kostanecki et Lieberman n'est pas suffisante pour créer une démarcation nette entre ce que l'on est convenu d'appeler les colorants *pour mordants*

(1) Badische, brevet anglais 1561, 20 janvier 1902.— (2) Badische, brevet anglais 17356, 29 août 1901.
(3) Badische, DRP. 137594, 7 novembre 1901. — (4) Badische, DRP. 132968, 10 septembre 1901.
(5) Badische, DRP. 135842. addition au précédent. — (6) Badische, brevet anglais 7153, 24 mars 1902.
(7) Farbwerke Hœchst, DRP. 128456, 5 mai 1901 et addition 129539, 7 août 1901.

et les autres. En effet, MM. Scheurer et Lauth de Thann ont montré que la faculté pour un colorant de teindre sur mordants métalliques n'est pas indépendante de la nature de l'oxyde métallique employé. Certains oxydes des métaux rares, ceux de cérium, thallium, zirconium, ytterbium, glucinium, ceux de nickel, uranium, cobalt, zinc, cadmium, etc., ont une affinité beaucoup plus grande pour les colorants que les mordants usuels (Al. Cr. Fe.). De sorte qu'un produit peut parfaitement ne pas être colorant pour mordant, avec un certain oxyde et le devenir avec un autre. Il y a donc lieu de préciser davantage. M. Liebermann [1] propose de diviser les colorants en 2 catégories :

1° ceux qui teignent sur mordants ordinaires (Fe. Cr. Al.) et qui comprennent tous les colorants anciennement désignés sous le nom de colorants pour mordants.

2° ceux qui ne teignent pas ou peu les mordants usuels mais qui teignent avec certains mordants de M. Scheurer. Cette catégorie comprend la chrysazine, l'anthrarufine, l'anthrachryzone, etc.

D'autre part, M. Georgievics [2] arrive à désigner sous le nom de colorants pour mordants, toute substance qui est susceptible de fournir sur laine mordancée avec l'un quelconque des mordants usuels, une coloration d'une valeur pratique. Il a montré que toutes les dioxy-anthraquinones qui renferment leurs hydroxyles dans un seul et même noyau sont des colorants pour mordants ; plus les groupes hydroxyles sont rapprochés et plus cette propriété sera marquée. Il résulte également de ces recherches que le groupe OH en β est aussi bien un auxochrome que lorsqu'il se trouve en α, et enfin, le groupe SO^3H, loin d'amoindrir le pouvoir tinctorial, le favorise.

Comme procédé de préparation de matières premières du groupe de l'anthracène, nous citerons celui qui permet de préparer la flavopurpurine à l'état de pureté. Il consiste à séparer la flavopurpurine du mélange où elle se trouve en se basant sur l'insolubilité des sels alcalino-terreux dans des solutions alcalines de densité spéciale [3].

Dérivés amidés de l'anthraquinone. — Ces dérivés poly-amidés ont peu d'importance comme matières colorantes mais ils constituent de précieux produits intermédiaires.

On les obtient en réduisant les composés nitrés correspondants soit en traitant les nitrés par les sulfites et les bisulfites alcalins ou encore dans certains cas spéciaux en chauffant les acides sulfoniques avec l'ammoniaque sous pression.

On a ainsi préparé la 1,4 diamido-anthraquinone en nitrant l'acétyl α-amido-anthraquinone, réduisant et saponifiant [4].

Cette diamido-anthraquinone, qui était inconnue, donne un acide sulfonique teignant la laine en violet [5].

De même en nitrant les dérivés acidylés des diamido-anthraquinones 1,5 ou 1,8 on obtient, après réduction, la tétra-amido-anthraquinone 1,4,5,8 qui était inconnue jusqu'ici [6].

Les dérivés acidylés qui conviennent le mieux sont les acides oxamiques. On chauffe 100 kilogrammes d'acide oxalique cristallisé et 23 kilogrammes de diamido-anthraquinone 1,5 ou 1,8 puis on lave et sèche le produit. Il est dissous dans 450 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° Bé et à la solution refroidie à 5° on ajoute la quantité calculée d'acide nitrique. La nitration terminée on précipite par l'eau, il se dépose l'acide oxamique de la dinitro-diamido-anthraquinone que l'on réduit par le sulfure de sodium. La tétra amido-anthraquinone : est sulfonée ensuite ; son sel sodique teint la laine en bleu.

AzH^2 CO AzH^2

AzH^2 CO AzH^2

Cette tétra-amido-anthraquinone traitée par l'aldéhyde formique et le bisulfite de soude fournit un nouveau produit qui teint la laine en bleu-vert [7].

On obtient la diamido-anthraquinone 2,6 en chauffant l'acide sulfonique correspondant avec l'ammoniaque sous pression. On peut même remplacer un seul des groupes sulfoniques en se plaçant dans certaines conditions [8].

Dérivés alphylamidés. — Les dérivés ou mieux leurs acides sulfoniques ont acquis une importance considérable. En effet, ils possèdent des nuances aussi pures et aussi brillantes que les colorants acides du triphénylméthane tout en présentant une résistance à l'air et à la lumière infiniment supérieure à celle de ces derniers. C'est à cela qu'il faut attribuer incontestablement la rapidité avec laquelle leur emploi s'est répandu dans la teinture de la laine.

D'une manière générale, on prépare ces dérivés alphylamidés en traitant par les amines aromatiques un composé α substitué de l'anthraquinone, de préférence des produits dans lesquels le

(1) D. chem. G., t. XXXV, p. 1494. — (2) Zeitschr. f. Farben und Textilchemie, t. I, p. 626.
(3) Wedekind et Cie, à Uerdingen, DRP. 137948, 12 octobre 1900 et additions 140127, 140128, 140129 et brevet anglais 20201, 1901. — (4) Bayer et Cie, DRP. 125391, 5 juillet 1900. — (5) Bayer et Cie, DRP, 135561, 5 juillet 1900. — (6) Bayer et Cie, DRP. 127780, 19 juillet 1900 et brevet anglais, 7541, 12 avril 1901. — (7) Meister, Lucius et Brüning, brevet anglais 771, 10 janvier 1902.
(5) Bayer, DRP. 135634, 8 octobre 1901.

groupe substituant est acide comme Cl. Br. AzO^2, SO^3H. OH, etc. La mobilité de ce groupement doit évidemment être attribuée au voisinage du groupement carbonyle et elle est comparable à celle du chlore dans le dinitrochlorobenzène ou du groupe diazoïque dans la diazo-orthonitraniline, ou l'acide diazotrichloraniline sulfonique. Lorsque dans la molécule de l'anthraquinone, il se trouve deux radicaux acides, en α, on peut les remplacer à la fois tous deux par le même reste alphylamidé ou bien successivement par deux restes différents. On arrive ainsi à une très grande variété de matières colorantes de la plus haute importance et dont un certain nombre ont déjà été décrites dans les revues précédentes.

Les dérivés halogénés qui servent de matières premières peuvent également renfermer d'autres groupements, tels que des AzH^2, par exemple. Ces derniers s'obtiennent en faisant agir les halogènes sur les dérivés amidés soit en solution acétique, soit en milieu aqueux. La condensation avec les amines se fait en chauffant simplement les deux substances, mais la réaction est plus régulière si l'on ajoute un acétate ou un carbonate alcalin [1].

On a condensé ainsi avec les amines les produits suivants : la 1,5 dinitro, 4,8 dichloro ou dibromo-anthraquinone [2], la 4,5 dinitro, 1,8 dichloro anthraquinone (le produit est le même dans les deux cas) [3], les dérivés halogènes des amido-anthraquinones substituées dans les groupes amidés [4], les bromo et chloro-diamido-anthraquinones [5]. Toutes ces matières colorantes sont ensuite sulfonées s'il y a lieu et constituent des bleus ou des verts pour laine.

Les oxy-anthraquinones halogénées ont également été condensées avec les amines, par exemple, la mono-oxy-anthraquinone (érythro-oxy-anthraquinone) parachlorée, les chrysazine et anthrarufine dihalogénées fournissent avec les amines des bleus ou des verts [6].

On prépare ces dérivés halogénés par action directe sur les oxy-anthraquinones ; on peut aussi transformer les amido-anthraquinones halogénées en dérivés oxy par la réaction du nitrite de sodium. La bromo-amido-méthyl-anthraquinone [7] traitée par le nitrite de sodium ou de potassium en solution sulfurique au bain-marie fournit la chloro ou bromo-oxy-méthyl-anthraquinone qui est ultérieurement condensée avec les amines [8] ; les colorants ainsi obtenus sont extrêmement brillants.

Pour rendre toutes ces alphylamido-anthraquinones solubles, on les sulfone, mais on arrive également à des produits solubles en remplaçant dans les condensations précédentes les amines par leurs acides sulfoniques.

Les dérivés halogénés des anthraquinones amidées sont ainsi condensés avec les acides sulfoniques des amines [9], de même les dérivés hydroxylés, la purpurine [10]. La condensation se fait en solution aqueuse et fournit dans ce dernier cas des colorants violets-bleus pour chrome.

Dérivés alkylamidés. — Si l'on remplace les amines aromatiques par les amines grasses dans la réaction avec les dérivés α-substitués des anthraquinones, on obtient des alkylamido-anthraquinones.

Il s'est trouvé que ces composés présentent des propriétés spéciales qui leur donnent un grand intérêt. Tout d'abord, l'introduction des groupes alkylés produit un virage de la nuance vers le bleu. Ainsi, la p-amido-anilido-anthraquinone est presque violette, tandis que le dérivé méthylé est bleu-vert.

CO AzH^2 — CO $AzH.\ C^6H^5$

Violet-bleu.

CO $AzH.\ CH^3$ — CO $AzH.\ C^6H^5$

Bleu-vert.

Une autre conséquence de l'introduction de groupes alkylés, c'est l'augmentation de la basicité.

---

(1) Badische, brevet anglais 7194, 4 avril 1901. DRP. 131528, 27 février 1901.
(2) Bayer, DRP. 127458, 3 juillet 1900, addition à 107730. — (3) Bayer, DRP. 127459.
(4) Badische, DRP. 128753, 7 décembre 1900.
(5) Badische, DRP. 136097, 8 juillet 1900, addition à 109261.
(6) Bayer, brevet anglais, 15682, 2 août 1901. DRP. 127699 et 131403.
(7) Badische, DRP. 131402. — (8) Badische, DRP. 131405, 18 avril 1901.
(9) Badische, DRP. 128753, 7 décembre 1900. — (10) Badische, brevet anglais 7387, 26 mars 1902.

On prépare ces produits par deux méthodes, par l'action des amines grasses sur les dérivés α substitués de l'anthraquinone ou par l'alkylation directe des dérivés amidés.

Si l'on applique la première méthode aux dérivés α-mono-substitués, on obtient des composés du type :

CO Az $(CH^3)^2$

CO

Avec les dérivés disubstitués il est possible de n'avoir que :

CO Az $(CH^3)^2$

Cl CO

sur lequel on fera réagir la même amine ou une amine substituée différente, comme la monométhylamine, la pipéridine, ou l'aniline, etc. Tous ces composés sont des produits bien cristallisés et faciles à obtenir (1).

Enfin, on peut faire subir aux alkylamido-anthraquinones les mêmes réactions qu'aux alphylamidés. Avec la mono-méthylamido-anthraquinone traitée par le brome en solution pyridique donne le dérivé parabromé :

CO AzH. CH^3

CO Br

qui peut ensuite être condensé à nouveau avec les amines variables. On prépare également des dérivés nitrés (2).

Colorants anthracéniques divers. — Il existe un certain nombre de colorants nouveaux qui possèdent à côté du chromophore anthracénique un autre groupement plus ou moins bien défini.

Les mono ou dialphylamido-anthraquinones, traitées par l'acide sulfurique concentré subissent une transformation due à une déshydratation et fermeture d'un ou deux noyaux acridiniques (3).

CO CO AzH = H^2O + CO C — Az

Cette formule de constitution a été démontrée par MM. Dammann et Gattermann (4). En effet, Bernthsen a montré que la diphénylamine se condense avec l'anhydride phtalique pour donner l'acide o-acridylbenzoïque : le chlorure de cet acide, chauffé avec le chlorure d'aluminium, perd une molécule HCl d'après :

— Az C COCl = HCl + — Az C CO

Le produit obtenu est identique à celui du brevet Bayer.

(1) Bayer, brevet anglais 22128, 2 novembre 1901. Brevet français 315416, 28 octobre 1901.
(2) Bayer, brevet anglais 22583, 8 novembre 1901.
(3) Bayer, DRP. 126444, 10 juin 1900.
(4) Zeits. f. Farben und Textilchemie, I, p. 325.

Une autre catégorie de colorants extrêmement importants est obtenue en chauffant la β-amido-anthraquinone avec les alcalis dans des conditions variées. Les couleurs bleues ainsi préparées constituent les *Indanthrènes*, ils sont caractérisés par la curieuse propriété de teindre le coton directement en bleu très solide.

En chauffant 10 parties de β-amido-anthraquinone avec 20 à 50 parties de potasse caustique pendant une demi-heure à 200-250° versant dans l'eau et oxydant par un courant d'air, le colorant se précipite. Pour le purifier, on le dissout dans 1000 parties d'eau à 60-70°, ajoute 20 parties de soude caustique et 150 parties d'hydrosulfite à 5-6 °/₀, puis on refroidit, le sel sodique se dépose cristallisé (1). Le produit qui se forme dans cette réaction n'est pas un produit unique, mais un mélange de deux colorants. On peut les séparer par suite de la différence de solubilité de leurs sels de sodium (2). La quantité de ces deux produits contenus dans le mélange est variable suivant les conditions dans lesquelles on opère, en ajoutant un réducteur ou un oxydant, à la fonte, on arrive à faire dominer l'un ou l'autre de ces composés. On a également préparé les acides sulfoniques de l'indanthrène par sulfonation directe (3) ou en traitant l'acide β-amido-anthraquinonesulfonique par un alcali à basse température, vers 150-175° par exemple (4).

L'indanthrène teint en cuve comme pour l'indigo, mais le coton se trouve teint déjà dans la cuve même sans qu'une oxydation à l'air soit nécessaire. Les teintures sont extrêmement résistantes à tous les agents, sauf au chlore : mais en traitant l'indanthrène par les halogènes il est converti en un nouveau composé très solide au chlore (5).

L'indanthrène, traité par les oxydants, est transformé en un colorant teignant le coton en jaune, c'est le *flavanthrène*.

On obtient ce composé en ajoutant à la fonte d'indanthrène du nitrate de potasse ou encore en faisant agir sur la β-amido-anthraquinone du chlorure d'antimoine ou du chlorure d'aluminium à 250-280° (6).

Pour ce qui est de la constitution de l'indanthrène, on sait que sa formule répond à $C^{28}H^{12}Az^{2}O^{4}$ et on a donné récemment comme constitution probable la formule :

CO, CO, Az, Az, CO, CO

qui en ferait une azine (7). L'*indanthrène* C serait un dérivé dibromé. Cette constitution jusqu'ici ne nous semble pas suffisamment établie.

On peut encore citer à cet endroit un procédé permettant de préparer des dérivés de la naphtacène quinone. On chauffe vers 255° un mélange d'anhydride phtalique avec l'α-naphtol au sein d'acide sulfurique en présence ou en l'absence d'anhydride borique. Il se forme, comme produit intermédiaire, l'acide oxynaphtoylbenzoïque qui se déshydrate.

OH, CO, COOH $= H^{2}O +$ OH, CO, CO

En élevant la température, il y a oxydation et production de dioxynaphtacène quinone. Ces produits sulfonés teignent la laine en jaune et la laine chromée en rouge brique (8).

(A suivre).

(1) Badische, DRP. 129845, 6 février 1901.
(2) Badische, DRP. 135407, 2 octobre 1901, addition au précédent.
(3) Badische, DRP. 135408, 2 octobre 1901, addition au précédent. Brevet anglais 22762, 11 novembre 1901.
(4) Badische, DRP. 129847.
(5) Badische, DRP. 129846.
(6) Badische, brevet anglais 4035, 17 février 1902.
(7) Badische, DRP. 136015, 3 décembre 1901.
(8) Voir Kaufler, *Ber.* XXXVI, p. 930, et R. Bohn. *Ber.* XXXVI, p. 1258.
(9) Deichler et Weizmann, DRP. 134985, 14 septembre 1900, Bayer, brevet anglais 9038, 18 avril 1902.

SYNTHÈSES DANS LE GROUPE DE LA TROPINE

Par **M. Richard Willstätter**

(*Suite*) (1).

V. — Synthèse de la tropine.

Partie théorique.

Dans les pages suivantes, nous traiterons de la transformation de la tropidine en ψ-tropine. Cette opération complète la synthèse totale de la ψ-tropine et aussi celle de la tropine, la ψ-tropine ayant été transformée en tropine, par oxydation à l'état de tropinone, puis réduction de cette cétone au moyen de la poudre de zinc et de l'acide iodhydrique-concentré (2).

La formation des deux amines-alcools constitue la synthèse totale des alcaloïdes des solanées, atropine, atropamine et belladonine qui sont les éthers de l'alcool tropine avec l'acide tropique et l'acide atropique et qui, d'après les recherches de A. Ladenburg, peuvent être préparées à partir de leurs composants par éthérification. La synthèse de l'hyoscyamine qui d'après les derniers travaux de J. Gadamer est formée également à partir de la tropine inactive et de l'acide l-tropique, est ainsi presque achevée. Enfin un alcaloïde de la coca, la tropacocaïne, éther benzoïque de la ψ-tropine, qui peut être facilement obtenu à partir de ses composants, d'après C. Liebermann, est ainsi préparé complètement par voie de synthèse.

Pour passer de la base non saturée à l'amine-alcool, on se sert du produit d'addition chlorhydrique de la base. Dans une communication détaillée, A. Einhorn a déjà montré, il y a douze ans, que la tropidine chauffée avec de l'acide bromhydrique en solution acétique donne le bromhydrate de bromotropane et en fait il se forme surtout le bromure désigné par α, que sa faible solubilité permet d'obtenir facilement pur ; on obtient en même temps une petite quantité de la combinaison β, facilement soluble. — J'ai obtenu d'une manière analogue avec l'acide iodhydrique concentré, le sel de l'iodotropane.

Einhorn a déjà communiqué des recherches ayant pour but de transformer en tropine ces combinaisons bromées ; mais eu égard aux travaux simultanés de A. Ladenburg, elles n'ont pas de valeur.

A partir de la combinaison β il se forma par des traitements successifs à l'acétate de soude et à la soude caustique, une quantité très faible, d'une base dont le chloroplatinate fondait au même point que les chloroplatinates de la tropine ; la combinaison α plus importante ne donnait par ce traitement absolument pas de tropine. — S'appuyant sur ces recherches, Einhorn mettait en doute que dans ce bromotropane, l'atome de brome occupât la même place que l'oxhydrile dans la tropine.

J'ai établi pourtant que le produit d'addition bromhydrique de la tropidine (modification α) est le 3-bromotropane :

```
CH² — CH ——— CH²
|      |        |
|    Az — CH³  CHBr
|      |        |
CH² — CH ——— CH²
```

et cela par comparaison de ses combinaisons méthylammonium avec les dérivés alcoylhalogénés du 2-bromotropane, qui ont été obtenus, à partir du bibromure du Δ^4-méthyltropane. — Les différences observées avec les dérivés du tropane, décrits dans la communication III se trouvèrent beaucoup plus dans la différence d'action des agents de réduction que dans les propriétés physiques.

Les sels de 2-bromotropane-méthylammonium furent scindés par les agents de réduction usuels, avec formation de Δ^3-méthyltropane :

```
                                               Az(CH³)²
                                                  |
CH² — CH ——— CHBr                      CH² — CH — CH²
|      |  CH³   |                       |             |
|    Az<— CH³  CH²       ———>          |             CH
|      |  Br    |                       |             ||
CH² — CH ——— CH²                       CH² — CH² — CH
```

Au contraire l'iodométhylate de bromhydrate de tropidine, donne dans les mêmes circonstances l'iodométhylate de tropane :

```
CH² — CH ——— CH²                       CH² — CH ——— CH²
|      |  CH³   |                       |      |  CH³   |
|    Az<— CH³  CHBr      ———>          |    Az<— CH³  CH²
|      |  I     |                       |      |  I     |
CH² — CH ——— CH²                       CH² — CH ——— CH²
```

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, septembre 1902, p. 625, juin 1903, p. 396.
(2) *Ber.* — R. Willstätter et F. Iglauer, t. XXXIII, p. 1170.

Dans le bromhydrate de tropidine l'halogène est stable, surtout vis à vis des alcalis. Alors que, le traitement par les alcalis, par l'oxyde d'argent, les sels d'argent, les acétates, l'ammoniaque liquide et d'autres essais encore ne donnèrent aucun remplacement facile de cet halogène, la saponification de cet éther halogéné, le remplacement du brome par un oxhydrile réussit ; en chauffant le bromhydrate de bromotropine avec l'eau, ou mieux encore le bromotropane avec des acides minéraux, étendus, en particulier avec l'acide sulfurique, au dessus de 200°, il se forma ainsi à côté de la tropidine une alkamine, la ψ-tropine exclusivement avec un rendement d'environ 24 % du rendement théorique.

La transformation de la tropidine en tropine fut le dernier problème et le plus ingrat de la synthèse de la tropine. A propos de la priorité pour sa solution, un échange de vues a commencé dans les Berichte entre M. A. Ladenburg et moi, me donnne l'occasion d'indiquer les résultats de Ladenburg relatifs à cette réaction.

Ladenburg a publié en 1890, deux communications sur la transformation de la tropidine en tropine. — Il obtint tout d'abord en traitant la tropidine par l'acide bromhydrique à basse température une base non volatile avec la vapeur d'eau, et trouva dans l'analyse de son chloroplatinate une valeur s'accordant bien avec la formule du chloroplatinate de tropine. En opérant à plus haute température, le rendement en base non volatile avec la vapeur d'eau, devint notablement meilleur ; cette base ne distillait pas à température constante et se décomposait pendant la distillation ; le produit obtenu contenait du brôme ; dans un autre essai ce produit fut traité par l'oxyde d'argent, la base obtenue donna par action de l'acide tropique et de l'acide chlorhydrique une solution à action mydriatique.

Ladenburg, compléta ce travail dans sa deuxième publication. Il communiqua qu'il avait préparé de plus grandes quantités de la base obtenue par l'action à froid de l'acide bromhydrique sur la tropidine et il conclut de ses propriétés et de la composition de son platinate à son identité avec la tropine.

Qu'il me soit permis de faire deux remarques sur ces résultats.

La tropidine reste complètement inaltérée dans l'action de l'acide bromhydrique à froid, que ce soit en solution aqueuse ou en solution acétique, et que le contact dure des années ou peu d'instants. Si Ladenburg a isolé dans ces conditions de la tropine, celle-ci était préalablement contenue dans la tropidine. — Comme la tropine se volatilise avec la tropidine, il est nécessaire de prendre des précautions particulières pour séparer la tropidine de la petite quantité de tropine contenue dans la matière première.

Comme Ladenburg s'appuie pour prouver l'identité avec la tropine de la base qu'il a obtenue à partir de la tropidine, sur non volatilité avec la vapeur d'eau, qu'il me soit permis de remarquer que la tropine est volatile avec la vapeur d'eau ; dans la partie expérimentale, j'en donne une indication avec chiffre à l'appui

Je tiens donc pour prouvé que Ladenburg s'est trompé dans les travaux que je cite relativement à la transformation de la tropidine en tropine.

Six mois après que j'eus communiqué, dans une note préliminaire, mon procédé de transformation de la tropidine en tropine, parut un nouveau travail de Ladenburg avec des données complètement modifiées sur ce mode opératoire. — La méthode consiste alors à chauffer à 35° pendant 38 à 48 heures le bromhydrate de tropidine avec l'acide bromhydrique fumant, puis le produit de la réaction étendu de son poids d'eau à 160° pendant 24 heures.

Ladenburg dit qu'il a ainsi apporté à ses précédentes conditions expérimentales deux modifications tout à fait accessoires.

Sur ce point, je juge différemment ; je comprends que Ladenburg a adopté ce qu'a d'essentiel mon procédé déjà publié de transformation du bromotropane en alkamine, c'est-à-dire la chauffe avec un acide minéral étendu à haute température.

Il reste à expliquer comment Ladenburg a obtenu un mélange de ψ-tropine et de tropine (le rendement n'est d'ailleurs pas indiqué) alors que j'ai obtenu uniquement la ψ-tropine. Ladenburg fixe l'acide bromhydrique prudemment à la plus basse température possible. Mais alors, comme il a été indiqué plus haut, A. Einhorn a montré que par fixation d'acide bromhydrique sur la tropidine, on obtient deux produits d'addition, l'un plus difficilement soluble (α) fondant à 219-220° et l'autre formé seulement en petite quantité, facilement soluble, (β) fondant à 113-114°. Pour mes recherches, je ne me servis que de la combinaison α isolée à l'état pur ; dans les conditions indiquées par Ladenburg, il se forme vraisemblablement au contraire un mélange des deux modifications qui correspondent aux alkamines isomères cis-trans. — Sur ce point le travail de Ladenburg apporte un complément heureux à mes recherches.

Partie expérimentale

Préparation de la tropidine

La tropidine, préparée par la méthode de Ladenburg en chauffant la tropine avec le mélange d'acide sulfurique et acétique, ne présente pas de point de fusion net et contient encore de la tropine, même après des fractionnements répétés, cette dernière étant facilement entrainée par la base dont le point d'ébullition est plus bas.

On peut déceler l'impureté à l'aide de la réaction de la benzaldéhyde avec la tropinone.

La base soigneusement, fractionnée deux fois, fut étendue de 20 fois son poids d'eau et distillée avec la vapeur d'eau jusqu'à ce que le liquide chaud fut devenu clair ; il présentait alors naturellement encore une forte réaction alcaline. — On le chauffa pendant dix minutes à 50-60° avec un excès du mélange chromique de Beckmann ; après refroidissement, le liquide fut traitée par une grande quantité de soude fondue et de nouveau distillé dans la vapeur d'eau. Du distillat alcalin qui passa alors

on put séparer la dibenzilidène-tropinone caractéristique, en le traitant par l'aldéhyde benzoïque, un peu de soude et assez d'alcool pour que la dissolution soit claire.

La base non saturée peut être débarrassée de la tropine, par distillations répétées dans la vapeur d'eau, de ses solutions aqueuses étendues. La tropidine qui fut utilisée pour les recherches qui suivent fut après deux distillations fractionnées soumise trois fois au traitement suivant. La base était étendue de 25 fois son poids d'eau et entraînée incomplètement par un rapide courant de vapeur d'eau et on arrêtait la distillation alors qu'une couche huileuse notable restait encore visible à la surface de l'eau chaude.

Une prise d'essai de 20 grammes de la base ainsi purifiée ne présenta aucune trace de tropine, alors qu'une prise d'essai égale additionnée de 0,1 gr. de tropine fournit une cristallisation distincte de dibenzylidènetropinone.

ESSAIS D'ADDITION A FROID

Le bromhydrate de tropidine ne fixe à froid l'acide bromhydrique ni en solution aqueuse, ni en solution acétique ; des nombreux essais que j'ai faits, j'en citerai deux.

40 grammes de tropidine sont versés goutte à goutte en refroidissant, dans 200 grammes d'acide bromhydrique aqueux concentré ; après que le liquide fut resté plus d'un an dans une cave, je l'ai neutralisé et traité par un grand excès de lessive de soude concentrée Cela fut fait en refroidissant soigneusement, afin que s'il y avait du bromotropane formé, celui-ci ne fut pas décomposé. La base isolée par extraction à l'éther était exempte de brome ; la moitié fut distillée et passa exactement au point d'ébullition de la tropidine ; l'autre moitié fut soumise au traitement indiqué plus haut pour déceler l'alkamine ; on n'obtint aucune trace de dibenzylidène-tropinone.

10 grammes de bromhydrate de tropidine sec furent dissoutes dans 50 grammes d'une solution saturée à 0° d'acide bromhydrique dissous dans l'acide acétique ; le liquide fut abandonné pendant trois mois ; l'isolement du produit donna le même résultat que dans le premier essai.

La tropidine ne fut pas davantage transformée par chauffe avec l'acide sulfurique concentré (1 vol. SO^4H^2 de 1 ou 1/2 vol d'eau) ou avec une solution de potasse. Il ne fut pas possible non plus de fixer l'acide chlorhydrique en le dirigeant sur le chlorhydrate chauffé à 150°.

Iodhydrate de iodotropane $C^8H^{14}AzIHI$. — En chauffant la tropine avec l'acide iodhydrique fumant et le phosphore à 140°, A. Ladenburg a préparé un iodure d'hydrotropine fondant à 115° auquel il attribua d'alors la composition $C^8H^{17}AzI^2$ et plus tard la formule $C^8H^{14}AzIHI$. J'ai obtenu par fixation d'acide iodhydrique sur la tropidine une combinaison de même composition brute, mais possédant d'autres propriétés.

La base fut chauffée au bain-marie en tubes scellés pendant 24 heures avec six fois son poids d'acide iodhydrique de densité 2 ; étendu d'eau le liquide donna alors, surtout après avoir chassé la plus grande partie de l'acide iodhydrique en excès, un précipité cristallin que fut purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau ajoutant tout d'abord un peu d'acide sulfureux.

Le sel est très soluble dans l'eau chaude, très difficilement dans l'eau froide ; en refroidissant sa solution concentrée il se sépare souvent sous forme d'une huile qui se solidifie instantanément quand on la touche avec un germe cristallin. L'iodure forme des tables anhydres, incolores fortement réfringentes de contour à peu près quadratique ; il fond en se décomposant à 197° :

0,2554 gr. donnent. . . . . 0,3157 gr. AgI

	Calculé pour $C^8H^{15}AzI^2$	Trouvé
I	66,96	66,79

Les alcalis mettent en liberté de cet iodhydrate le tropane monoiodé sous forme d'une huile lourde, fortement réfringente, insoluble dans l'eau, d'une réaction fortement alcaline ; il est soluble dans l'éther et se décompose facilement quand on le chauffe.

Bromhydrate d'α-bromotropane $C^8H^{14}AzBrHBr$. — Le produit d'addition bromhydrique fut préparé d'après le procédé de A. Einhorn. — Il est opportun de partir du bromhydrate de tropidine, ou de placer tout d'abord dans les tubes, le mélange acétobromhydrique et d'y superposer ensuite la base prudemment et en refroidissant ; les tubes une fois fermés on mélange lentement les deux couches. J'employai pour 100 grammes de tropidine, 550 grammes d'acide acétique saturé d'acide bromhydrique à 0° et je trouvai avantageux pour avoir un bon rendement de chauffer les tubes pendant environ 80 heures au bain-marie bouillant. Pour isoler le produit de la réaction, le liquide fut fortement évaporé au bain-marie, et mélangé d'alcool ; la première séparation fut formée de 117,5 gr. de sel de bromotropane pur, les eaux-mères, donnèrent encore 10,5 gr. de produit à peu près pur ; enfin les dernières eaux-mères ne contenaient plus que du bromhydrate de tropidine rendu impur par une petite quantité de la combinaison bromhydrique. Le rendement est d'environ 85 °/₀ du rendement théorique.

Le bromhydrate de bromotropane cristallise dans l'alcool, dans lequel il est assez facilement soluble, à la température d'ébullition, difficilement soluble à froid, en feuillets le plus souvent mal formés, quelquefois carrés ; de sa solution aqueuse concentrée il se dépose en prismes durs avec des faces terminales en dôme. Il est anhydre et stable à l'air. J'ai trouvé pour point de fusion et de décomposition 213-214° (non corrigé) alors que Einhorn indique 219-220°. La pureté du composé qui doit servir à l'obtention de la ψ-tropine fut établie par l'analyse :

I. 0,1498 gr. donnent. . . . . 0,1966 gr. AgBr
II. 0,1733 » » . . . . 0,2272 » »

	Calculé pour $C^8H^{14}AzBrHBr$	Trouvé I	Trouvé II
Br	56,09	55,85	55,79

L'action du produit d'addition sur de nombreux réactifs fut étudiée dans le but de remplacer l'halogène par un oxydrile. — De ces recherches qui ne donnèrent aucun résultat, je ne citerai que peu de chose pour caractériser le bromhydrate de tropidine (l'iodotropane se conduit d'une manière analogue).

Chauffée avec l'acide sulfurique (1 vol. SO^4H^2 : 1 vol. d'eau) au bain-marie, la combinaison conserve son brome.

Traité par la soude caustique granulée ou par la soude alcoolique au bain marie, ou chauffé en solution éthérée avec l'éthylate de sodium, le bromotropane reste en partie inaltéré ; une autre partie fournit de la tropidine. — Le bicarbonate de sodium, par une digestion de plusieurs semaines a une action analogue, mais encore plus faible.

L'ammoniac anhydre liquide donna après 5 jours de contact en tube scellé de la tropidine à côté d'une grande quantité de matière première inaltérée.

Avec l'oxyde d'argent dont l'action n'est pas encore suffisamment éclaircie, on obtint à côté de la tropidine d'autres produits non saturés à point d'ébullition élevé.

L'acétate d'argent en solution acétique et l'acétate de potassium en solution alcoolique ne réagissent que peu à froid sur le bromotropane ; à chaud, il se forme à côté d'une grande quantité de tropidine, le dérivé acétylé d'une combinaison non saturée tout à fait instable vis à-vis du permanganate.

```
                       CH² — CH —— CH²
                       |      |      |
3. Bromotropane        |    Az—CH³ CHBr
                       |      |      |
                       CH² — CH —— CH²
```

De la solution du bromhydrate, les alcalis caustiques et les carbonates alcalins précipitent la base bromée sous forme d'une huile lourde et incolore. On observe alors que la séparation ne commence pas dès l'addition des premières portions d'alcali, mais seulement lorsque environ la moitié de l'acide bromhydrique du sel est neutralisée. On isole la combinaison en extrayant à l'éther, séchant la solution sur du sulfate de soude desséché, évaporant prudemment l'éther sous pression réduite. On l'obtient tout à fait pure par distillation dans le vide.

Il passe complètement à 109-109°,5 sous 17,5 mm. de pression (mercure dans la vapeur jusqu'à 70°, bain d'huile à 120°) poids spécifique trouvé $d_4^{15\ 3/4} = 1{,}3682$.

I. 0,3106 gr. donnent. . . . . 0,2841 gr. AgBr
II. 0,1961 » » . . . . 12,9 cc. Azote à 18°,5 et sous 720 mm.

	Calculé pour $C^8H^{14}AzBr$	Trouvé I	Trouvé II
Br	39,17	38,93	—
Az	6,88	—	7,17

Dans un essai de titrage, 0,2392 gr. de base furent agités avec 10 centimètres cubes d'eau ; alors que la quantité d'acide 1/10 normal calculée est de 11,7 cc., on obtient une dissolution claire par addition de 5,5 cc. à 6 centimètres cubes d'acide sulfurique 1/10 normal et après l'addition de 6 centimètres cubes le tournesol rougit. Le résultat obtenu s'accorde avec la formation d'un sel basique $(C^8H^{14}AzBr)^2SO^4H^2$.

Le bromotropane est une huile facilement mobile et fortement réfringente. — A l'état concentré, il est presque inodore ; mais étendu il a une odeur douce et fortement narcotique, intense et désagréable, quand il est entraîné par la vapeur d'eau. Il est très difficilement soluble dans l'eau et la solution saturée à froid devient laiteuse quand on la chauffe. Des échantillons purs, se conservent inaltérés en tubes scellés, mais le passage de l'air dans le liquide fournit des tablettes en forme de parallélogramme de bromhydrate de bromotropane.

L'homogénéïté de la combinaison se déduit de l'étude de ses sels bien cristallisés.

Chloroplatinate du bromotropane. — La solution chlorhydrique de la base, donne avec le chlorure de platine un précipité volumineux, rouge brique clair qui peut être cristallisé dans l'eau. Il s'y dissout assez difficilement à la température d'ébullition et en cristallise par refroidissement en prismes déliés et très longs qui ont un éclat très vif. Ce platinate est anhydre ; il fond à 210-211° en se décomposant ; cette décomposition commence à 180°.

0,2002 gr. donnent. 0,048

	Calculé pour $C^{16}H^{30}Az^2Br^2Cl^6Pt$	Trouvé
Pt	23,82	23,98

Chloro-aurate. — C'est un précipité cristallin floconneux assez facilement soluble dans l'eau bouillante, très difficilement soluble dans l'eau froide ; il se sépare de la solution chaude en feuillets cristallins effilés en forme de lancettes, et de couleur jaune. — Il est facilement soluble dans l'alcool chaud, difficilement soluble à froid ; il en cristallise en prismes. Point de fusion 157-158.

0,1550 gr. donnent. . . . . 0,0565 Au

	Calculé pour $C^8H^{15}AzBrCl^4Au$	Trouvé
Au	36,24	36,45

Combinaisons méthylammoninm du 3-bromotropane. — La comparaison des sels méthylammonium

du bromotropane avec les substances isomères décrites dans les chapitres précédents et dans lesquelles, le brôme est lié en C^2 ; en particulier la comparaison de leur réaction vis-à-vis des agents de réduction a servi à déterminer la place de l'atome de brome.

Iodométhylate $C^7H^{11}BrAz(CH^3)^2I$. — Le bromotropane se combine lentement en solution éthérée à la température ordinaire, avec l'iodure de méthyle. Le produit d'addition peut être cristallisé dans l'eau ou dans l'alcool dans lequel il est difficilement soluble à l'ébullition, très difficilement soluble à froid. Dans l'eau il est facilement soluble à chaud, difficilement à froid (dans environ 100 parties).

Il forme des agrégats parallèles de prismes durs et incolores.

0,2818 gr. donnent. . . . . 0,1899 AgI (précipité directement)

	Calculé pour $C^9H^{17}AzBrI$	Trouvé
I	36,66	36,41

L'iodométhylate, ne subit, par action des agents de réduction, aucune scission du système bicyclique, ce qui le différentie de son isomère de position, mais il est transformé avec un bon rendement en iodure de tropane-méthylammonium par exemple quand on le traite par la grenaille de zinc et l'acide sulfurique.

Bromure de bromotropane méthylammonium. — Dans l'action d'un excès de bromure de méthyle en solution éthérée sur la base bromée, il se forme lentement le sel ammonium très facilement soluble dans l'eau, assez facilement dans l'alcool bouillant, très difficilement dans l'alcool froid. Il cristallise de sa solution dans l'alcool en prismes incolores et en feuillets long et ténus :

0,1682 gr. donnent. . . . . 0,2106 AgBr

	Calculé pour $C^9H^{17}AzBr^2$	Trouvé
Br.	53,46	53,28

De sa solution très concentrée, le bromométhylate est précipité inaltéré par une lessive de soude ; en chauffant le liquide alcalin, il se forme le bromométhylate de tropidine. Vis-à-vis des agents de réduction, le bromure de méthylammonium se conduit comme l'iodure.

Le Chloroplatinate du chlorure de bromotropane-méthylammonium forme un précipité floconneux jaune, assez facilement soluble dans l'eau bouillante, déjà plus difficilement dans l'eau chaude, très difficilement dans l'eau froide. Il cristallise de sa solution froide en prismes fins et longs de couleur rouge orangé. Le platinate fond à 247-248° en se boursoufflant.

I. 0,2315 gr. donnent. . . . . 0,0533 Pt
II. 0,2256 » » . . . . 0,0524 Pt

	Calculé pour $C^{18}H^{34}Az^2Br^2Cl^6Pt$	Trouvé I	Trouvé II
Pt	23,02	23,02	23,23

Transformation du bromotropane en ψ-tropine. — On peut transformer la base bromée en l'alkamine correspondante en la chauffant en tubes scellés à 200° avec de l'eau et des solutions aqueuses de sels, en particulier d'un sel acide, mais encore mieux avec des acides étendus. Les meilleurs rendements en ψ-tropine furent obtenus par l'emploi d'acide sulfurique étendu.

Dans tous les essais, on se servit de bromhydrate de bromotropane, plusieurs fois recristallisé et dont la pureté avait été contrôlée, ou encore de l'amine bromée que l'on peut en isoler.

Le contenu du tube était rendu alcalin, puis pour éliminer la tropidine formée et la base bromée souvent en excès on distillait dans la vapeur d'eau tant que le distillat avait une réaction fortement alcaline. — On filtrait alors la solution restante, ou la saturait avec de la potasse caustique et on isolait l'alkamine par extraction à l'éther. Celle-ci donnait avec l'eau une solution claire même à chaud et était momentanément stable vis-à-vis du permanganate en solution sulfurique. Dans les essais préliminaires, j'estimais le rendement soit par séparation à l'état de picrate cristallisé, qui, cependant, ne pouvait le plus souvent être séparé qu'avec perte d'impuretés huileuses qui le souillaient, soit par oxydation à l'état d'aminocétone et transformation en dibenzylidène-tropinone ; celle-ci était lavée à l'alcool étendu, séchée et pesée. Naturellement ces estimations, restent par suite des pertes inévitables (en particulier dans l'oxydation de la ψ-tropine en tropinone) au-dessous du rendement réel.

1) 4 grammes de bromhydrate chauffés à 150° avec 12 grammes d'eau ne donnent pas d'alkamine, chauffés 1 heure à 250°, ils en donnent une quantité juste appréciable par la formation de combinaison benzylidénique.

10 grammes de bromhydrate chauffés six heures à 200-250° avec 30 grammes d'eau donnèrent 0,5 gr. de dibenzylidène-tropinone (impure) c'est à-dire 4,5 % du rendement théorique.

2) En chauffant pendant 20 heures le bromhydrate avec dix fois son poids d'acide bromhydrique à 10 % (une grande partie de la base conserve alors son halogène) au réfrigérant ascendant et en chauffant pendant 8 heures en tubes scellés à 120-150° je ne pus déceler que la formation de trace d'alkamine et je ne pus les isoler à l'état pur.

A partir de 10 grammes de bromhydrate, chauffés pendant six heures avec 30 grammes d'acide bromhydrique à 10 % à 220-250°, on ne put obtenir qu'une quantité d'alkamine à peine appréciable (dans les tubes scellés il se sépara une grande quantité de goudrons). Au contraire 10 grammes de bromhydrate chauffés avec 40 grammes d'acide bromhydrique à 25 % pendant 5 heures à 200° et

4 heures à 220° donnèrent 0,7 gr. d'alkamine brute d'où l'on obtint 0,9 gr. de picrate de ψ-tropine c'est-à-dire 7 % du rendement théorique.

3) A partir de 20 grammes de monobromotropane, chauffés pendant 5 heures avec 100 grammes d'acide chlorhydrique à 20 %, j'ai obtenu 2 grammes d'alkamine brute d'où je tirai 2 gr. 6 de dibenzylidène-tropinone c'est-à-dire 8,5 % de la théorie.

4) 10 grammes d'iodhydrate d'iodotropane chauffés à 180-200° avec de l'acide chlorhydrique à 20 % donnèrent une alkamine très impure (instable vis-à-vis du permanganate, ne donnant pas de solution claire à chaud) d'où je ne pus obtenir que très peu de cristaux du dérivé dibenzylidénique.

5) 4 grammes de bromhydrate, chauffés à 210° avec une solution de sulfate de sodium à 5 % traité comme il a été dit plus haut, donnèrent une quantité de dibenzylidène-tropinone suffisante pour la détermination du point de fusion.

6) A partir de 3 grammes de base bromée chauffés pendant 5 heures avec une solution à 10 % de bisulfate de sodium on obtint, malgré les fortes pertes dues à l'isolement, 0,4 gr. de dibenzylidène-tropinone c'est-à-dire environ 10 % du rendement théorique.

7) *Essais avec l'acide sulfurique.* — 10 grammes de bromhydrate furent transformés en bromotropane libre et celui-ci fut chauffé à 180-200° pendant 2 heures avec 33 grammes d'acide sulfurique à 10 % ; on isola 1,3 gr. d'alkamine brute d'où l'on obtint 1,3 gr. de picrate de ψ-tropine c'est-à-dire 10 % de la théorie.

— 20 grammes de tropane monobromé furent chauffés à 200-210° pendant 3 heures avec 120 grammes d'acide sulfurique à 10 %.

On obtint 4,75 gr. d'alkamine cristallisée, mais encore impure ; la moitié transformée en dibenzylidène-tropinone donna 4 grammes de ce produit ce qui correspond à 26 % de la théorie.

50 grammes de bromhydrate de tropidine bromhydrique furent chauffés rapidement à 205° en tubes scellés avec 200 grammes d'acide sulfurique à 12 % et la température fut maintenue pendant 4 heures à 205-215°. Le contenu du tube était coloré en brun, contenait un peu de goudron et possédait l'odeur désagréable des combinaisons sulfurées ; il fut neutralisé et traité par de la soude caustique solide, jusqu'à saturation. Le mélange des bases qui se sépare à l'état d'huile fut isolé par six extractions à l'éther et évaporation de cette solution éthérée ; il ne contenait pas d'halogène. Pour séparer la ψ-tropine, le mélange fut étendu de dix fois son poids d'eau et distillé dans la vapeur d'eau jusqu'à cessation de la réaction alcaline ; il passa ainsi de la tropidine pas tout-à-fait pure qui fut régénérée à l'état de chlorhydrate (16 gr. 9) et identifiée à l'aide de son chloroplatinate. La solution ainsi débarrassée de la tropidine, traitée par l'acide picrique et évaporée au bain-marie donna 20,8 gr. de picrate de ψ-tropine brut, cristallisé une fois dans un peu d'eau. L'alkamine régénérée de ce picrate passa presque complètement à 240-251° (corrigé) et cristallisée de sa solution dans la ligroïne chaude, par refroidissement lent en beaux prismes rhombiques avec des faces de pyramides. — Ils fondent nettement à 108-109°.

Par comparaison directe avec un échantillon de ψ-tropine obtenu à partir de la tropinone, on obtint une identification complète. Le rendement en base distillée pure, fut de 6 grammes c'est-à-dire 24 % du rendement théorique.

0,1958 gr. donnent . . . . 0,4863 gr. CO^2 et 0,1879 gr. H^2O

	Calculé pour $C^8H^{15}OAz$	Trouvé
C	67,99	67,74
H	10,73	10,76

Dans ces circonstances expérimentales, la ψ-tropine et la tropidine restent inaltérées comme on l'a établi par des essais particuliers ; la tropidine chauffée avec les acides minéraux étendus ne donne aucune trace d'alkamine.

Dans l'alkamine impure obtenue dans l'action de l'acide sulfurique sur le bromotropane, on ne peut déceler de tropine ; ce qui démontra surtout l'absence de cet isomère, ce fut la manière de se comporter des produits de la réaction lors de la distillation dans la vapeur d'eau ; ce furent aussi les propriétés du picrate singulièrement caractéristiques.

Action de la vapeur d'eau sur la tropine et la ψ-tropine. — Les deux amines alcools isomères cis-trans se comportent d'une manière remarquablement différente quand on les distille dans la vapeur d'eau ; la tropine est entraînée, lentement il est vrai, la ψ-tropine au contraire, si elle est pure n'est pas du tout entraînée. Si l'on a à faire à des mélanges des deux alkamines, même avec une faible proportion de tropine, les deux sont entraînées à la fois, jusqu'à ce qu'il ne reste finalement que de la ψ-tropine presque pure.

On peut suivre ces phénomènes d'une manière presque quantative par des titrages avec la phtaléine du phénol comme indicateur ; le virage n'est pas très net en réalité et la quantité d'acide nécessaire dépend un peu de la concentration ; elle n'est que d'environ les 5/6 ou 9/10 de la quantité calculée. Ainsi 0,1823 gr. de ψ-tropine dissous dans 250 parties d'eau sont neutralisés par 11,8 cc. à 12 centimètres cubes d'acide sulfurique 1/10 normal alors que la quantité calculée est 12,9 cc.

1) 2 grammes de ψ-tropine dissous dans 20 grammes d'eau ne donnent à la distillation dans la vapeur d'eau aucune trace de base entraînée.

2) 10 grammes de tropine sont dissous dans 100 grammes d'eau ; 5036 centimètres cubes du distillat aqueux, recueillis en 12 fractions exigèrent pour la neutralisation 52,6 cc. d'acide sulfurique normal ; 2907 nouveaux centimètres cubes recueillis en 3 fractions exigèrent 3,5 cc. d'acide ; le distillat recueilli alors n'était plus alcalin d'une façon marquée ; la solution restante 172 centimètres cubes exigea pour être neutralisée 3,6 cc. d'acide normal. (En tout on employa 59,7 cc. d'acide au lieu de 70,9 cc.)

3) 8 grammes de ψ-tropine et 2 grammes de tropine sont dissous dans 100 grammes d'eau ; neuf portions de distillat, ayant un volume de 7736 centimètres cubes exigèrent 40 centimètres cubes d'acide, puis 3 fractions ayant un volume de 4412 centimètres cubes exigèrent 4,3 c. c., et la solution restante 100 centimètres cubes exigea 11,3 c. c.

En tout on employa 55,7 c. c. au lieu de 70,9.

Par transformation en picrate on reconnut que finalement il restait de la ψ-tropine presque pure, environ 20 % de la quantité employée.

Comme l'alkamine brute obtenue à partir du bromotropane constitue après élimination de la tropidine, un distillat neutre ou très faiblement basique, il s'ensuit qu'elle ne contient pas de tropine.

Picrate de la ψ-tropine. — Aux indications de R. Willstätter et F. Iglauer sur le picrate, il faut ajouter qu'il présente un dimorphisme très caractéristique. et cela seulement quand il a été préparé à partir de la ψ-tropine absolument pure ou qu'il a été purifié par de nombreuses cristallisations pour le séparer des parties plus difficilement solubles. Par suite ce sel est tout à fait propre à caractériser la ψ-tropine et à indiquer sa pureté. Le picrate de ψ-tropine obtenu à partir du bromotropane fut identique à un échantillon de comparaison après seulement 2 ou 3 cristallisations.

Le picrate cristallise en aiguilles longues et fines qui sont divisées et repliées en formes de plumes ou de cheveux, après quelques heures les aiguilles disparaissent dans le liquide et l'on n'aperçoit plus que des prismes courts et mal formés ; enfin quand la transformation est terminée, la combinaison forme des agrégats mats et opaques formés de petits cristaux mal formés, arrondis et en forme de colonnes. — Le sel commence à noircir à 245° et fond en se décomposant à 257-258°. — On se servit pour l'analyse d'un échantillon préparé à partir du bromotropane :

0,2008 gr. donnent . . . . 27,9 cc. d'azote à 12°,5 et sous 714 mm.

	Calculé pour $C^{14}H^{18}O^8Az^4$	Trouvé
Az	15,16	15,45

J'ai publié en collaboration avec F. Iglauer une méthode de séparation de la tropine et de la ψ-tropine à l'aide des picrates. — Ladenburg a signalé il y a peu de temps qu'il s'était convaincu par un essai (dans lequel il avait employé une base bouillant un peu plus haut que la tropine) que ma méthode de séparation ne donnait pas de tropine pure. — Ladenburg est en cela dans l'erreur ; on obtient par cette méthode de la tropine absolument pure quand on part, comme je l'ai indiqué, d'un mélange des alkamines isomères cis-trans riche en tropine.

VI. — Synthèse de la cocaïne racémique

Partie théorique

L'action de l'acide carbonique sur un dérivé alcalin de la tropinone, puis la réduction du composé obtenu permettent de transformer les alkamines du groupe du tropane, en un acide β-carbonique, c'est-à-dire une ecgonine. La matière première pouvant être obtenue synthétiquement, il s'ensuit qu'on peut effectuer la synthèse totale d'une cocaïne qui est par sa structure identique à la cocaïne naturelle, mais qui se distingue de cette dernière par son inactivité optique.

Nous fûmes amenés à effectuer ces recherches à la suite d'un travail de R. Willstätter et W. Muller qui confirmait que dans l'ecgonine l'oxhydrile occupe la même place que dans la tropine et que le carboxyle se trouve lié au carbone voisin, suivant la formule :

```
CH² — CH —— CH — COOH
|        |       |
|     Az. CH³   CHOH
|        |       |
CH² — CH —— CH²
```

Avant même que la constitution de l'ecgonine fut élucidée dans ses détails, la tropinone pouvait déjà servir de matière première pour un premier essai de synthèse de l'ecgonine. La fixation de l'acide cyanhydrique sur la tropinone, conduisait en effet à une α-ecgonine :

```
CH² — CH —— CH²
|        |      |  /OH
|     Az. CH³   C<
|        |      |  \COOH
CH² — CH —— CH²
```

et à une α-cocaïne, combinaisons qui présentent nettement une grande analogie avec la cocaïne naturelle et ses dérivés, mais en même temps une différence de constitution se traduisant par les réactions différentes des iodométhylates en particulier par la stabilité de ces derniers vis-à-vis des alcalis.

Le dérivé sodé de la tropinone, mis en suspension dans l'éther, se combine à l'acide carbonique à la température ordinaire, en donnant un produit qui s'obtient plus facilement par l'action simultanée du sodium et de l'acide carbonique sur l'amine-cétone. Le tropinone carbonate de sodium donne par réduction au moyen de l'amalgame de sodium en solution maintenue froide et légèrement acide, un mélange de deux combinaisons isomères ayant toutes deux la composition brute de l'ecgonine ($C^8H^{14}OAzCOOH$) mais une constitution essentiellement différente.

L'un des produits de la réaction, qui ordinairement ne forme que le cinquième du mélange et qui peut être isolé à l'acide de son chlorhydrate plus facilement soluble dans l'alcool, est une ecgonine véritable ; il présente avec l'ecgonine connue la plus grande analogie, non seulement dans ses propriétés physiques, mais dans ses propriétés chimiques : il peut être comme elle benzoylé et éthérifié et l'iodométhylate de l'éther présente la réaction caractéristique de décomposition de l'iodométhylate d'ecgonine quand on le chauffe avec les alcalis. Il se forme ainsi l'acide cycloheptatriènecarbonique,

le même acide β fondant à 55-56° que l'on obtient à partir de l'ecgonine droite et de l'ecgonine gauche :

```
CH² — CH —— CH — COOCH³        CH = CH — C — COOH
|     |  ╱CH³  |               |          ‖
|    Az ← CH³ CHOH      =      |          CH          + AzH(CH³)²HI + CH³OH.
|     |  ╲I    |               |          |
CH² — CH —— CH²                CH = CH — CH²
```

L'isomère de l'ecgonine qui est obtenue avec le meilleur rendement, rappelle également l'ecgonine par son aspect. Il s'en distingue en ce qu'il ne possède pas d'oxhydrile libre et en ce qu'il ne se laisse pas éthérifier par les méthodes ordinaires. Traité par l'alcool et l'acide chlorhydrique ou chauffé avec l'acide chlorhydrique aqueux, il est transformé en ψ-tropine avec élimination d'acide carbonique. Il s'ensuit que c'est un éther carbonique de la ψ-tropine : un acide ψ-tropine-o-carbonique dont la stabilité relativement grande s'explique très bien par l'hypothèse d'une liaison bétaïnique entre le carboxyle et le groupe basique.

```
CH² — CH —— CH²
|     | ╱CH³  |
|    Az — H   |
|     |╲      C╱H
|     |  ╲    |╲O — C = O
|     |    ╲  |       |
CH² — CH —— CH²  ╲    O
```

L'acide ψ-tropine-o-carbonique s'obtient d'après le schéma suivant, le dérivé sodé de la tropinone réagissant sur l'acide carbonique comme un sel énolique :

```
CH² — CH ——— CH              CH² — CH ——— CH
|     |      ‖               |     |      ‖
|    Az — CH³ CONa   ——→     |    Az — CH³ C — O — COONa   ——→
|     |      |               |     |      |
CH² — CH ——— CH²             CH² — CH ——— CH²

            CH² — CH ——— CH²
            |     |      |
            |    Az — CH³ CH. O. COOH
            |     |      |
            CH² — CH ——— CH²
```

En fait le produit intermédiaire, le tropinonecarbonate de sodium donne, avec le perchlorure de fer la réaction de l'éther acétylacétique et présente vis-à-vis du permanganate l'instabilité des substances non saturées.

La formation de l'ecgonine n'est pas aussi facile à expliquer. Ce qui nous parait le plus vraisemblable, c'est qu'après la formation de l'acide-tropinone-o-carbonique, la réaction se poursuit lentement et donne naissance, dans une proportion très faible, à un acide dicarbonique ; les groupes carboxyles étant liés à l'oxygène et au carbone, d'après les formules suivantes :

```
CH² — CH —— CH                     CH² — CH —— CNa
|     |     ‖                      |     | ╱H   ‖
|    Az—CH³ C — O — COONa  ——→     |    Az—CH³ C — O — C = O   ——→
|     |     |                      |     |‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾‾|
CH² — CH —— CH²                    |     |     |         O
                                   CH² — CH —— CH²

CH² — CH —— C — COONa                  CH² — CH —— CH — C = O
|     | ╱CH³ ‖                         |     |‾‾‾‾‾‾|‾‾‾‾‾╲O
|    Az — H  C — O — C = O    ——→      |    Az — H CHOH
|     |‾‾‾‾‾‾|‾‾‾‾‾‾‾‾|                |     |╲CH³ |
|     |      |        O                |     |     |
CH² — CH —— CH²                        CH² — CH —— CH²
```

Dans les traitements ultérieurs, cet acide o-c-dicarbonique abandonne facilement une molécule d'acide carbonique, car le carboxyle lié à l'oxygène, n'est plus protégé par le groupe basique. Cette hypothèse se relie à l'explication que J. Brühl a donné de la formation de l'acide camphocarbonique.

Il peut se faire cependant que le dérivé sodé de la tropinone réagisse, tout d'abord en partie comme sel cétonique et soit transformé directement en acide tropinone-β-carbonique, d'après les formules :

$$\begin{array}{l} CH^2 - CH - CH - Na \\ \quad\;\; Az - CH^3 \quad CO \\ CH^2 - CH - CH^2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH^2 - CH - CH - COOH \\ \quad\;\; Az - CH^3 \quad CO \\ CH^2 - CH - CH^2 \end{array}$$

Les importantes recherches de L. Claisen sur la transposition des dérivés o-acylés de l'éther acétylacétique conduisent à une autre manière d'envisager la formation de l'ecgonine. Elles permettent de supposer que l'acide tropinone-o-carbonique formé tout d'abord se transforme partiellement sous l'influence de l'alcali, en acide c-carbonique :

$$\begin{array}{l} CH^2 - CH - CH \\ \quad\;\; Az - CH^3 \quad C - O - COONa \\ CH^2 - CH - CH^2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH^2 - CH - C - COOH \\ \quad\;\; Az - CH^3 \quad C - O - Na \\ CH^2 - CH - CH^2 \end{array}$$

D'après nos recherches, cette hypothèse ne semble pas exacte ; en effet, le rendement en ecgonine ne peut être élevé, dans la préparation, si on chauffe pendant plus longtemps le produit de l'action de l'acide carbonique avec un excès de métal alcalin, en présence de carbonate.

Sur l'isomérie de l'ecgonine synthétique et de l'ecgonine active

L'ecgonine possédant 4 carbones asymétriques, peut exister sous 16 formes actives isomères :

$$\begin{array}{l} CH^2 - CH - CH - COOH \\ \quad\;\; Az - CHOH \quad CHOH \\ CH^2 - CH - CH^2 \end{array}$$

Jusqu'ici, deux seulement étaient connus : l'ecgonine gauche ordinaire et l'ecgonine droite que A. Einhorn et A. Marquardt ont obtenu par isomérisation de la première au moyen des alcalis caustiques à chaud et que C. Liebermann et F. Giesel ont au même moment trouvée dans les produits accessoires d'obtention de la cocaïne.

L'ecgonine gauche et l'ecgonine droite possèdent des pouvoirs rotatoires spécifiques tout à fait différents, ce ne sont pas des isomères *optiques*. Si l'on considère la réaction des alcalis sur des alkamines notoirement inactives la tropine et la ψ-tropine, il semble très vraisemblable que l'ecgonine gauche corresponde à la tropine instable vis-à-vis des alcalis et l'ecgonine droite à la ψ-tropine, isomère cis-trans, stable vis-à-vis des alcalis et à point de fusion élevé, quant à la position de l'oxhydrile par rapport au groupe basique. Il serait dès lors convenable de préciser les dénominations jusqu'ici imprécises, en séparant l'ecgonine droite ou d-ψ ecgonine de l'ecgonine gauche ordinaire, ou plus généralement en séparant les ecgonines et les cocaïnes possibles en deux séries d'après l'orientation de l'oxhydrile, série de l'ecgonine et série de la ψ-ecgonine.

L'ecgonine et la cocaïne synthétiques sont d'après leur origine optiquement inactives ; elles sont racémiques. Elles appartiennent sans doute à la série ψ. Cela ressort de la formation simultanée de l'acide ψ-tropine-o-carbonique et du fait que la tropinone elle-même réduite, dans les mêmes circonstances que l'acide, fournit de la ψ-tropine. En fait, l'ecgonine inactive, reste inaltérée au contact des alcalis à chaud ; elle est stable vis-à-vis des alcalis. De plus, le composé synthétique présente une analogie extraordinaire, même dans ses dérivés, avec la d-ψ-ecgonine, analogie beaucoup plus grande qu'avec l'ecgonine gauche (par exemple dans son point de fusion, dans le fait qu'il cristallise sans eau, dans la formation d'éther cristallisable, dans la solubilité des sels de cocaïne correspondant, etc.). (Voir les tables comparatives à la partie expérimentale).

Nous n'avons pu jusqu'ici, en nous aidant du bitartrate, séparer la cocaïne racémique en ses isomères optiques. Nous sommes occupés à essayer de transformer la d-ψ-ecgonine en ecgonine racémique afin de comparer le produit racémique avec le composé synthétique. Nous devons poursuivre nos essais dans cette direction, car nos efforts n'ont pas été jusqu'ici couronnés de succès. R. Willstäter, W. Müller, et A. Bode, se sont occupés des propriétés optiques de l'ecgonine. Plus récemment, J. Gadamer a fait à ce sujet des recherches importantes.

Après que la transformation de l'ecgonine en tropinone inactive eut rendu vraisemblable l'hypothèse que dans la formule ci-dessous les systèmes désignés par 1 et 2 donnaient des rotations opposées, Gadamer effectua la scission de l'acide tropique, racémique, et représenta les fonctions des systèmes 1 et 2, comme il est indiqué dans la formule ci-contre :

$$\begin{array}{l} \qquad\quad d \\ CH^2 - CH - CH - COOH \\ \qquad\;\; (2) \qquad (3) \\ \quad\;\; Az - CH^3 \quad CHOH \\ \qquad\;\; (1) \qquad (4) \\ CH^2 - CH - CH^2 \\ \qquad\quad g \end{array}$$

Quant aux deux atomes de carbone 3 et 4, Gadamer indique quelques repères, insuffisants d'ailleurs, pour fixer leur fonction optique. On peut seulement dire avec certitude que la d-ψ-ecgonine possède au moins deux systèmes, optiquement actifs.

Partie expérimentale

Action de l'acide carbonique sur le dérivé sodé de la tropinone

Comme nous l'avons indiqué dans une communication précédente, le potassium et le sodium agissent sur les solutions de tropinone (et d'autres aminocétones, par exemple la triacétonamine) dans des solvants indifférents pour former des sels qui contiennent 1 atome de métal alcalin par molécule et qui sont très instables et très actifs à réagir. Si l'on traite les sels alcalins de la tropinone, à l'abri de l'air, par l'acide carbonique sec, de préférence en les mettant en suspension dans l'éther ou le benzène, ils fixent cet acide carbonique. Le produit de réaction ainsi obtenu, se forme toutefois beaucoup plus vite et beaucoup plus facilement, quand on fait réagir simultanément sur l'aminocétone le sodium et l'acide carbonique, fait observé par J. W. Brühl dans la préparation de l'acide camphocarbonique.

De nombreux essais dans lesquels nous avons employé soit le potassium, soit le sodium, et des solutions de la cétone, soit dans l'éther, soit dans le benzène, soit dans le toluène, en opérant à des températures variées, nous ont conduit à adopter les circonstances expérimentales suivantes.

On dissout la tropinone sèche par portions de 5 à 30 grammes dans 8 fois son poids d'éther anhydre placé dans un entonnoir à décantation qui porte un réfrigérant à reflux fermé par un tube à chlorure de calcium ; on y introduit environ 7 fois la quantité calculée de sodium en fils et on dirige aussitôt dans le liquide un courant d'acide carbonique bien sec. Aussitôt le sel commence à se séparer du sodium sous forme d'une poudre blanche fine, qui tombe au fond ; cette séparation est le plus rapide dans la première 1/2 heure et alors l'éther est en pleine ébullition. Après 2 heures environ, la réaction devient très lente et après trois ou quatre nouvelles heures on peut arrêter l'opération.

Dans ces conditions, malgré le grand excès de métal alcalin et une action de l'acide carbonique prolongée pendant plusieurs jours, la réaction n'est jamais complète ; 20 % environ de la tropinone employée restent inaltérés et on peut les récupérer par évaporation de l'eau mère éthérée. Le poids de tropinone carbonate de sodium brut est par suite d'environ 120 % du poids de tropinone employée, alors que la théorie exigerait 147 %.

Le sel formé est aussitôt essoré dans un courant d'hydrogène à l'aide de l'appareil à filtration pratique décrit par E. Beckmann et Th. Paul ; on le lave de nombreuses fois à l'éther anhydre.

Comme les sels alcalins de l'aminocétone, ce produit ne peut jamais être obtenu pur ; il contient toujours un peu de carbonate alcalin et de petits débris de sodium ; nous avons donc dû nous contenter dans l'analyse d'une valeur approchée :

0,2068 gr. donnent. . . . . 0,0952 gr. SO^4Na^2

	Calculé pour $(C^8H^{12}OAz)\,CO^2Na$	Trouvé
Na.	11,23	11,90

A l'air, le sel absorbe assez vite l'humidité, comme le dérivé sodé de la tropinone, en se transformant en une masse incolore visqueuse. Il est facilement soluble dans l'alcool, encore plus facilement dans l'eau. Lorsqu'on le traite par les acides, il se produit un dégagement considérable d'acide carbonique.

L'acide tropinonecarbonique n'est pas de nature homogène, mais le carbonyle est fixé en partie sur l'oxygène, en partie sur le carbone ; il donne en solution faiblement chlorhydrique une coloration rouge violet foncé avec le chlorure ferrique comme l'éther acétylacétique. Si l'on produit la coloration en employant 0,2 gr. de matière, cette coloration est encore intense après 1/2 heure ; elle est juste visible le lendemain. Au bout de deux jours elle est complètement disparue ; en extrayant à l'éther le liquide après addition d'alcali, on obtient de la tropinone dans la solution éthérée. La présence d'un excès d'acide chlorhydrique rend encore la coloration beaucoup plus instable.

D'autre part la présence de l'acide tropinone-o-carbonique est mise en évidence par l'instabilité du produit de la réaction vis-à-vis du permanganate en solution sulfurique ; il est par suite non saturé.

Réduction des acides tropinone-carboniques

La réduction du tropinone carbonate de sodium donne naissance à un mélange d'ecgonine racémique, d'acide ψ-tropine-o-carbonique et de ψ-tropine.

De nombreux essais ont montré que cette réduction se fait le mieux possible en employant l'amalgame de sodium en solution faiblement acide et maintenue froide. Les rendements en ces différents produits de réduction dépendent en grande partie des circonstances expérimentales. Nous les avons choisies de façon à obtenir le plus fort rendement possible en ecgonine racémique. En opérant d'après les indications qui suivent, on obtient une quantité du mélange des chlorhydrates d'ecgonine et d'acide ψ tropine-o-carbonique égale à 50 à 60 % du tropinone carbonate de sodium employé, c'est-à-dire égale à 46-55 % de la quantité théorique. On recueille avec cela un poids de ψ-tropine égal à environ 35 % du poids de la matière première. Le mélange des deux chlorhydrates contient chacun d'eux en proportions quelque peu variables ; l'ecgonine y entre ordinairement pour 1/5.

Le produit de l'action de l'acide carbonique est, aussitôt isolé, introduit rapidement dans un vase d'Erlenmeyer spacieux, puis dissous dans de l'eau glacée et des morceaux de glace et traité par de l'acide chlorhydrique étendu jusqu'à réaction faiblement acide, en refroidissant soigneusement. Au liquide maintenu froid par de l'eau glacée, on ajoute alors peu à peu environ 2 fois la quantité calculée d'amalgame de sodium en morceaux de la grosseur d'un pois ; on agite constamment et on maintient

le liquide faiblement acide par des additions d'acide chlorhydrique étendu. La réaction est terminée, lorsqu'une prise d'essai ne donne plus la coloration rouge avec le perchlorure de fer.

Le liquide séparé du mercure fut évaporé au bain-marie puis traité par une grande quantité de soude caustique et enfin extrait 16 à 20 fois à l'éther pour enlever toute la ψ-tropine.

Avant d'évaporer à sec le liquide alcalin, on le rend de nouveau faiblement acide avec de l'acide chlorhydrique en évitant d'en employer un excès, ce qui provoquerait une décomposition. La masse saline bien sèche, obtenue par évaporation, est chauffée plusieurs fois avec de l'alcool absolu pour en extraire les produits de réduction qui sont formés par un mélange des acides oxyamidés libres et de leurs chlorhydrates. L'évaporation de l'alcool laisse un sirop mélangé de cristaux. Pour éliminer les dernières portions de chlorure de sodium, on extrait ce résidu à l'alcool absolu bouillant dans lequel les cristaux ne se dissolvent que très difficilement. La solution alcoolique évaporée est enfin traitée par de l'acide chlorhydrique en solution alcoolique afin de transformer le produit global de la réaction en chlorhydrates. En ajoutant peu à peu de l'éther à cette solution alcoolique, on précipite d'abord les portions sirupeuses, puis les portions cristallines des chlorhydrates.

On peut séparer les sels de l'ecgonine racémique et de l'acide ψ-tropine-o-carbonique en profitant de leurs solubilités inégales dans l'alcool. Le chlorhydrate d'ecgonine est beaucoup plus soluble et se concentre par suite dans les eaux mères par cristallisation du mélange. Ces chlorhydrates se différentient aussi par leurs points de fusion très différents et par leur aspect extérieur. Tandis que le sel de l'acide o-carbonique se sépare de sa solution dans l'alcool absolu, en cristaux grenus ou en forme de sables si la dissolution est plus étendue, le chlorhydrate d'ecgonine cristallise en fines aiguilles et se présente sous forme d'une masse blanche feutrée.

Si l'on renonce à recueillir l'acide ψ-tropine carbonique, on obtient l'ecgonine pure de préférence en la transformant en son éther méthylique cristallisé, l'acide ψ-tropine-o-carbonique est alors saponifié en donnant de la ψ-tropine.

```
                                   CH² — CH —— CH²
                                   |    |       |
                                   |    | /CH³  |
*Acide ψ-tropine-o-carbonique*     |    Az—H   CH — O — CO
                                   |    |       |        |
                                   |    |  -----+--------O
                                   |    |       |
                                   CH² — CH —— CH²
```

Le chlorhydrate qui sera décrit plus loin est mis à digérer avec de l'oxyde d'argent fraîchement précipité et bien lavé, puis la solution obtenue est débarrassée d'un peu d'argent qu'elle contient par l'hydrogène sulfuré ; par évaporation, le composé se sépare en longs cristaux incolores en forme de piques. On le lave à l'alcool et on le fait recristalliser dans l'eau dans laquelle il est très facilement soluble à chaud, un peu moins facilement à froid.

On obtient ainsi de belles tables en forme d'hexagones irréguliers, qui on l'éclat du verre et dont les faces latérales sont obliques. Elles contiennent 3 molécules d'eau de cristallisation qu'elles abandonnent complètement par dessication dans le vide sulfurique. Le composé anhydre s'empare avidement de l'humidité de l'air.

I. 1,9513 gr. de matière séchée à l'air abandonnent sur l'acide sulfurique, donnent . . . 0,4418 gr. H^2O
II. 0,2031 gr. de matière déshydratée, donnent . . . 0,4369 gr. CO^2 et 0,1559 gr. H^2O
III. 0,2256 » » » » . . . 16,7 cc. Az à 23° et sous 723 mm.

	Calculé pour $C^9H^{15}O^3Az$ 3 H^2O	Trouvé I
3 H^2O	22,60	22,64

	Calculé pour $C^9H^{15}O^3Az$	Trouvé II	Trouvé III
C	58,32	58,67	—
H	8,18	8,53	—
Az	7,58	—	7,48

L'acide est très difficilement soluble dans l'alcool absolu froid, qui le précipite de sa solution aqueuse en feuillets hexagonaux, brillants. Il se dissout beaucoup plus facilement dans l'alcool absolu bouillant. Il est insoluble dans l'éther.

L'acide ψ-tropine-o-carbonique déshydraté fond à 201-202° en se décomposant ; il a une réaction absolument neutre et est stable vis-à-vis du permanganate en solution sulfurique.

Le poids moléculaire a été déterminé par cryoscopie dans l'eau.

I. 0,2388 d'acide déshydraté donnent dans 14,66 gr. d'eau un abaissement de. . . . 0,186
II. 0,4796 d'acide déshydraté donnent dans 14,66 gr. d'eau un abaissement de. . . . 0,380

	Calculé pour $C^9H^{15}O^3Az$	Trouvé I	Trouvé II
Poids moléculaire	185	166	163

	Calculé pour $C^9H^{15}O^3Az.3H^2O$	Trouvé I	Trouvé II
Poids moléculaire.	239	215	212

Hydrolyse de l'acide ψ-tropine o-carbonique

Ces essais d'éthérification du produit principal obtenu par l'action de l'acide carbonique sur la tropinone sodée et la réduction ultérieure montrent bien qu'il s'agit là d'un éther carbonique de la ψ-tropine. Les essais d'éthérification furent faits en dirigeant du gaz chlorhydrique dans les solutions du composé dans l'alcool éthylique ou l'alcool méthylique. Le produit fut isolé à la manière ordinaire en évaporant, reprenant par un peu d'eau ; saturant avec du carbonate de potasse et extrayant au chloroforme. La solution obtenue abandonne par évaporation un sirop qui est purifié par dissolution dans une petite quantité d'éther absolu, puis addition à cette dissolution d'éther ou d'éther acétique anhydre. Les impuretés qui empêchaient la cristallisation sont ainsi éliminées sous forme d'un précipité floconneux, brun clair extrêmement hygroscopique. La liqueur filtrée agitée avec du noir animal donne par évaporation une masse d'aiguilles cristallines qui sont isolées en agitant avec un peu d'éther anhydre, essorant et lavant à l'éther.

Cristallisé dans la ligroïne dans laquelle il se dissout très difficilement, le produit de la réaction forme des aiguilles incolores, longues de plusieurs centimètres qui fondent à 108-109°. — Par toutes ces propriétés, ce composé est identique à la ψ-tropine dont il possède aussi la composition.

0,2121 gr. donnent . . . . 0,5268 CO^2 et 0,2036 H^2O

	Calculé pour $C^8H^{15}OAz$	Trouvé
C	67,99	67,74
H	10,73	10,67

L'acide ψ-tropine-o-carbonique est encore plus facilement décomposé par l'acide chlorhydrique aqueux. Après 2 heures d'ébullition avec cet acide concentré au réfrigérant ascendant le liquide est évaporé, le chlorhydrate repris par l'eau, traité par la soude caustique, et le produit de la réaction extrait à l'éther. Celui-ci laisse par distillation une base complètement cristallisable, qui fond après lavage à l'éther, à 106-109° ; point de fusion de la ψ-tropine.

L'acide ψ-tropine-o-carbonique, chauffé à fusion sous pression réduite, ne donne au contraire, pas de ψ-tropine, mais un acide huileux, non saturé.

Sels de l'acide ψ-tropine o-carbonique

Chlorhydrate $C^9H^{15}O^3Az.HCl$.— On sépare ce sel du chlorhydrate de l'ecgonine racémique et on le purifie par des cristallisations répétées dans l'esprit de bois et l'alcool éthylique aqueux. Il est facilement soluble dans l'eau froide, encore plus facilement dans l'eau chaude, difficilement à froid dans l'alcool méthylique absolu ou aqueux, beaucoup plus facilement à chaud, presque aussi difficilement soluble dans l'alcool éthylique chaud ou froid, un peu plus facilement dans l'esprit de vin.

Le chlorhydrate cristallise dans l'eau en prismes durs, dans l'alcool en tables rhombiques. Dans des conditions peu différentes (la concentration des solutions et la température de cristallisation variaient seules) on obtient des cristallisations qui étaient anhydres ou contenaient 1/2, 1 ou 2 molécules d'eau. Le composé anhydre est stable à l'air, les hydrates ne perdent leur eau ni dans le vide sulfurique, ni quand on les chauffe à 105°, mais seulement à 120-130°. Le composé sec fond à 239° en se décomposant.

I. 0,2232 gr. perdent à 120-130°			0,0092 gr. H^2O
II. 1,1561 » » »			0,0856 »
III. 0,2273 » » »			0,0333 »
IV. 0,2376 » donnent		0,4273 gr. CO^2 et	0,1590 »
V. 0,2085 » »			0,1328 gr. AgCl

Calculé pour

$C^9H^{15}O^3AzHCl + 1/2\,H^2O$		$C^9H^{15}O^3AzHCl + H^2O$		$C^9H^{15}O^3AzHCl + 2\,H^2O$	
1/2 H^2O. . . .	3,94	H^2O. . . .	7,52	2 H^2O. . . .	13,99

Trouvé

I	II	III
4,12	7,40	14,65

	Calculé pour $C^9H^{15}O^3AzHCl$	Trouvé IV	Trouvé V
C.	48,73	49,05	—
H	7,29	7,44	—
Cl	15,99	—	15,75

Chlorhydrate $(C^9H^{15}O^3Az)^2HCl$.— Outre le chlorhydrate normal de l'acide ψ-tropine-o carbonique nous

avons rencontré un sel qui contient pour 2 molécules d'acide aminé une seule molécule d'acide chlorhydrique. Il a comme le sel normal une réaction acide et fond comme lui à 239° en se décomposant; mais il s'en sépare en ce qu'il est soluble dans l'alcool méthylique presque aussi difficilement à chaud qu'à froid. Il est facilement soluble dans l'eau froide, encore plus facilement dans l'eau chaude. Il cristallise en petites tablettes rhombiques, ne contenant pas d'eau de cristallisation et hygroscopiques.

I. 0,1959 gr. donnent . . . . . 0,3812 gr. CO^2 et 0,1379 gr. H^2O
II. 0,1906 » » . . . . 0,0633 » AgCl

	Calculé pour $(C^9H^{15}O^3Az)^2HCl$	Trouvé I	Trouvé II
C	53,09	53,07	—
H	7,70	7,82	—
Cl	8,71	—	8,21

Plus généralement, les acides aminés peuvent former des sous-sels de composition analogue; nous nous sommes convaincus par exemple que l'ecgonine gauche ordinaire fournit aussi un chlorhydrate $(C^9H^{15}O^3Az)^2HCl$ par l'emploi de la quantité d'acide chlorhydrique calculée pour cette formule.

On peut l'obtenir pur par cristallisation dans l'alcool méthylique humide; il s'y dissout très facilement à chaud et en cristallise aussitôt abondamment par refroidissement en aiguilles réunies en faisceaux. — Il est au contraire très difficilement soluble, même à chaud dans l'alcool méthylique absolu. — Ce sel contient une molécule d'eau de cristallisation et s'effleurit dans un dessiccateur à acide sulfurique; la substance desséchée est très hygroscopique; elle fond à 216-217° en boursoufflant. (Le chlorhydrate ordinaire est anhydre et fond à 246°).

Chloroaurate. — La solution chlorhydrique de l'acide ψ-tropine-o-carbonique donne avec le chlorure d'or, un précipité cristallin jaune clair qui cristallise très bien dans l'eau. Il y est difficilement soluble à froid, facilement soluble à chaud et il se sépare par refroidissement de la solution faite à chaud, en fines aiguilles qui sont groupées en croix et se transforment peu à peu en faisceaux sphériques. Il se dissout facilement dans l'alcool.

Le chloroaurate est anhydre et fond à 174-176° en se décomposant.

0,2412 gr. donnent . . . . 0,0904 gr. Au

	Calculé pour $C^9H^{16}O^3AzCl^4Au$	Trouvé
Au	37,55	37,54

Ecgonine racémique (acide ψ-tropine-c-carbonique)

```
CH² — CH —— CH — COOH
|     ¦      |
|     Az—CH³ CHOH
|     |      |
CH² — CH —— CH²
```

L'ecgonine libre fut préparée en traitant son chlorhydrate par l'oxyde d'argent, comme son isomère précédemment décrit. L'acide o-carbonique et l'acide c-carbonique de la ψ-tropine ont des aspects remarquablement analogues; de plus, l'ecgonine synthétique est, par beaucoup de ses propriétés, plus voisine de la d-ecgonine que de la g-ecgonine, analogie qui se poursuit dans ses dérivés.

L'ecgonine racémique est très facilement soluble dans l'eau, même à froid; difficilement même à chaud, dans l'alcool absolu, plus facilement dans l'alcool aqueux. On peut la précipiter par l'alcool de ses solutions aqueuses. Elle est insoluble dans l'éther.

Pour l'analyse, la substance fut cristallisée plusieurs fois dans l'alcool aqueux; mais il est difficile de l'obtenir en cristaux bien formés; ce n'est que par croissance très lente des cristaux que nous obtînmes des prismes à quatre faces, courts et limpides comme le verre. Le corps est stable à l'air et anhydre comme la d-ecgonine, alors que la g-ecgonine contient une molécule d'eau de cristallisation. Il fond à 251° en se décomposant; cette décomposition commence quelques degrés auparavant. (Point de fusion de la d-ecgonine 257° de la c-ecgonine 198°).

I. 0,2034 gr. donnent. . . . . 0,4345 gr. CO^2 et 0,1524 H^2O
II. 0,1380 » » . . . . 12,6 c. c. Az à 10° et sous 725,5 mm.

	Calculé pour $C^9H^{15}O^3Az$	Trouvé I	Trouvé II
C	58,32	58,26	—
H	8,18	8,32	—
Az	7,58	—	7,86

L'ecgonine racémique a une réaction neutre. En solution sulfurique, elle est stable vis-à-vis du permanganate.

Sels de l'ecgonine racémique

Chlorhydrate $C^9H^{15}O^3Az\ HCl$. — Le sel que l'on sépare du chlorhydrate de l'acide ψ tropine-o-carbonique, par sa solubilité beaucoup plus grande, est purifié complètement par cristallisation dans l'alcool aqueux, dans lequel il est beaucoup plus facilement soluble à chaud qu'à froid. Il cristallise de ses solutions très étendues dans ce solvant en tables rhombiques dont une partie ont leur deux angles

aigus tronqués de telle sorte qu'elles ont une forme d'hexagone irrégulier; des solutions plus concentrées, il se sépare en prismes déliés et allongés qui ressemblent au chlorhydrate de d-ecgonine. Il s'obtient au contraire en aiguilles extrêmement fines, groupées en faisceaux et d'éclat soyeux quand on le fait cristalliser dans l'alcool absolu, dans lequel il est assez difficilement soluble à froid, beaucoup plus facilement à chaud.

Ce sel est extrêmement soluble dans l'eau ; il n'en recristallise même plus par forte concentration, mais il reste sous forme de sirop. Il est précipité par l'alcool de ses solutions aqueuses concentrées en petits cristaux chatoyants.

Dans l'esprit de bois sec et chaud, il se dissout assez facilement ; il est insoluble dans le chloroforme.

Les cristallisations obtenues dans l'alcool absolu contiennent 1/2 molécule d'eau de cristallisation. (Analyses I, III, IV), celles obtenues dans l'alcool aqueux 1 molécule (analyse II). Elles ne l'abandonnent ni sur l'acide sulfurique, ni au bain de toluène bouillant, mais seulement à 120-125°. Le composé desséché est très hygroscopique ; il se liquéfie complètement à l'air et se solidifie de nouveau quand il a ainsi repris une molécule d'eau.

Le chlorhydrate d'ecgonine racémique hydraté fond à 149° en se boursoufflant ; le chlorhydrate anhydre à 193-194°. Le chlorhydrate de d-ecgonine cristallise, comme nous l'avons observé, anhydre dans l'alcool aqueux, avec 1/2 molécule d'eau dans l'eau. Il perd déjà cette eau sur l'acide sulfurique et fond à 233-234°.

I. 0,1812 gr. cristallisées dans l'alcool absolu perdent à 125° . . . . 0,0078 H^2O
II. 0,1464 » » » » aqueux » » . . . . 0,0114 »
III. 0,2012 » » » » absolu donnent . . . . 0,3430 CO^2 et 0,1407 H^2O
IV. 0,1994 » » » » » » . . . . . . 0,1221 AgCl

	Calculé pour $C^9H^{16}O^3AzCl$ + 1/2 H^2O	Trouvé I	III	IV
1/2 H^2O	3,96	4,30	—	—
C	46,82	—	46,49	—
H	7,44	—	7,77	—
Cl.	15,37	—	—	15,14

	Calculé pour $C^9H^{16}O^3AzCl + H^2O$	Trouvé II
H^2O	7,52	7,79

Chloroaurate d'ecgonine racémique. — Il est facilement soluble dans l'eau chaude, assez difficilement dans l'eau froide, quoique beaucoup plus facilement que le chloroaurate de l'acide ψ-tropine-o-carbonique ; il est très facilement soluble dans l'alcool.

Il cristallise de ses solutions aqueuses chaudes assez concentrées en aiguilles, réunies en faisceaux qui sont anhydres et fondent en se décomposant à 213°.

(Le chloroaurate de d-ecgonine est également anhydre et fond à 220°.)

I. 0,1359 donnent . . . . 0,0510 gr. Au
II. 0,1949 » . . . . 0,0734 » »

	Calculé pour $C^9H^{16}O^3Cl^4Au$	Trouvé I	II
Au	37,55	37,53	37,66

Ether méthylique de l'ecgonine racémique $C^8H^{14}OAzCO^2CH^3$. — On peut obtenir directement cet éther à partir du mélange résultant de la réduction du tropinonecarbonate de sodium, mais il est souillé de ψ-tropine et d'autres impuretés ; on l'obtient plus facilement pur à partir du chlorhydrate d'ecgonine racémique.

Le chlorhydrate d'ecgonine est mis en suspension dans 5 fois son poids d'alcool méthylique sec ; on dirige sur le liquide le gaz chlorhydrique jusqu'à saturation et jusqu'à ce que la liqueur qui s'est échauffée tout d'abord soit redevenue froide. Après un abandon d'un jour on met en liberté l'éther à la manière ordinaire et on l'extrait au chloroforme. Il cristallise bien et peut être très bien purifié par cristallisation dans l'éther acétique dans lequel il se dissout assez facilement à froid, très facilement à l'ébullition. Il est très facilement soluble dans l'eau et l'alcool méthylique ; très difficilement soluble dans l'éther, au contraire, il a une réaction fortement alcaline.

L'éther méthylique de l'ecgonine racémique forme des piques incolores et des prismes fondant à 125-126°, il présente la plus grande analogie avec la combinaison droite fondant à 115° ; l'éther de l'ecgonine ordinaire forme au contraire une huile soluble dans l'éther :

I. 0,2190 gr. donnent. . . . . 0,4850 gr. CO^2 et 0,1671 H^2O
II. 0,1967 » » . . . . 13,5 c. c. Az à 18°,5 et sous 720,5 mm.

	Calculé pour $C^{10}H^{17}O^3Az$	Trouvé I	II
C	60,24	60,40	—
H	8,62	8,48	—
Az	7,55	—	7,49

Décomposition de l'iodométhylate de l'éther méthylique de l'ecgonine racémique

L'iodométhylate de l'éther est facilement soluble dans l'eau, dans l'esprit de bois chaud (dans environ 4 parties) et dans l'alcool éthylique chaud ; difficilement soluble dans l'alcool froid, à peu près insoluble dans l'éther acétique. Il cristallise de sa solution alcoolique en aiguilles dures, qui fondent à 182-182°5 :

0,2082 gr. donnent . . . . 0,1440 gr. AgI

	Calculé pour $C^{10}H^{17}O^3AzCH^3I$	Trouvé
I.	37,19	37,37

Chauffé avec une lessive de soude, l'iodure d'ammonium dégage de la diméthylamine ; de la solution acidulée se sépare un acide non saturé huileux, qui cristallise lentement et fond à l'état brut entre 45 et 50°. Il est identique avec l'acide β-cycloheptatriènecarbonique fondant à 55-56° que A. Einhorn et A. Friedländer ont obtenu tout d'abord dans la décomposition des iodométhylates de l'ecgonine droite et de l'ecgonine gauche par les alcalis.

Cette réaction caractéristique et très importante identifie ainsi l'ecgonine synthétique avec les isomères naturels, alors que l'iodométhylate de l'éther de l'α-ecgonine obtenue par fixation d'acide cyanhydrique sur la tropinone ne peut être scindé par les alcalis.

Cocaïne racémique

```
CH² — CH ——— CH — COOCH³
|      |       |
|    Az—CH³   CH — OCOC⁶H⁵
|      |       |
CH² — CH ——— CH²
```

L'éther de l'ecgonine synthétique peut être facilement benzoylé, aussi bien par le procédé employé par Einhorn et Marquardt en le chauffant une demi-heure à 150-160° avec deux fois son poids de chlorure de benzoyle, que par la méthode suivante qui donne aussi un bon rendement. On dissout l'éther méthylique dans un peu de benzène et on le chauffe deux heures au bain-marie au réfrigérant ascendant et à l'abri de l'humidité, avec deux fois la quantité calculée d'anhydride benzoïque. Après distillation du dissolvant, on traite le résidu par l'éther et l'acide chlorhydrique en solution éthérée ; la masse consistante de chlorhydrate est séparée de la solution éthérée qui contient de l'acide benzoïque. Après lavage à l'éther, on reprend le sel par l'eau, précipite la base par le carbonate de soude et l'extrait à l'éther.

La cocaïne, qui se solidifie facilement à l'état cristallin, a été cristallisée dans la ligroïne (dans 8 parties à l'ébullition), *elle y est en effet peu soluble à froid ; il reste alors des impuretés visqueuses* qui s'attachent aux parois du vase. La base cristallise de la liqueur filtrée en beaux feuillets incolores hexagonaux.

Dans l'eau, la cocaïne est presque insoluble ; elle est extrêmement soluble dans l'alcool absolu et l'éther même à froid. Elle a un goût amer et produit au palais la même impression que l'alcaloïde ordinaire, alors que la l-cocaïne fond à 98° et que la d-cocaïne fond à 46-47°, l'isomère synthétique, commence à se ramollir à 78° et fond assez instantanément à 80° :

0,1808 gr. donnent. . . . . 0,4459 gr. CO^2 et 0,1136 H^2O

	Calculé pour $C^{17}H^{21}O^4Az$	Trouvé
C.	67,27	67,26
H.	6,99	6,98

Alors qu'il n'a pas été possible aux chercheurs précédents comme à nous d'obtenir la cocaïne droite en cristaux mesurables, cela réussit sans difficulté avec l'alcaloïde synthétique.

Cette cocaïne racémique a été mesurée par M. Hermann Steinmetz.

L'essai de l'action physiologique de notre cocaïne a été fait aimablement par M. le Privatdocent Dr V. Stubenrauch qui nous a communiqué le résultat suivant :

Le composé synthétique produit une anesthésie extraordinaire et possède comme la cocaïne, quand on l'injecte sous la peau, des propriétés toxiques.

La solution du chlorhydrate de r-cocaïne donne les réactions suivantes :

Avec le bromure de potassium aucun précipité ; avec l'iodure, au contraire, une précipitation abondante. L'iodure qui cristallise en feuillets tenus est très difficilement soluble ; il se précipite immédiatement de la solution du nitrate par addition d'iodure de potassium.

Avec le chlorure mercurique il donne un sel double difficilement soluble, qui cristallise dans l'eau chaude en aiguilles caractéristiques.

Avec le chlorure de platine, il donne un précipité rouge brique clair qui se dissout facilement dans l'eau chaude et s'en sépare sous la forme d'une huile qui cristallise ensuite (au microscope, agrégats en forme de boules et faisceaux de fines aiguilles).

Avec la solution d'acide picrique même très étendue, il donne un précipité floconneux qui fond dans le liquide quand on l'échauffe.

Une réaction particulière de la cocaïne ordinaire, observée par C. Liebermann et F. Gresel n'a pas lieu avec la cocaïne inactive. (La solution traitée par l'ammoniaque puis par l'eau, reste claire.)

Sels de la r-cocaïne

Chlorhydrate. — En ajoutant de l'acide chlorhydrique alcoolique à la solution alcoolique de la base, le sel se sépare. A la température ordinaire, il est soluble dans 11 à 12 parties d'eau. Il est très soluble dans l'alcool bouillant, difficilement dans l'alcool froid. De sa solution alcoolique chaude, il cristallise en tables et en feuillets limpides et de forme rhombique qui par troncature des angles aigus deviennent le plus souvent hexagonaux.

Ils fondent nettement à 205-205°5 en se décomposant.

0,1511 gr. donnnent . . . . 0,0628 gr. AgCl

	Calculé pour $C^{17}H^{21}O^4AzHCl$	Trouvé
Cl	10,44	10,28

Nitrate. — Le nitrate très soluble dans l'eau chaude, difficilement dans l'eau froide, cristallise anhydre en faisceaux de feuillets oblongs et brillants comme la soie ; par évaporation lente de la solution, on l'obtient en longues tablettes hexagonales bien formées fondant à 172° en se décomposant.

0,1733 gr. donnent . . . . . 12,5 c. c. d'azote à 18° et sous 724 mm.

	Calculé pour $C^{17}H^{21}O^4AzHO^3Az$	Trouvé
Az.	7,67	7,93

A 20°,5, 100 parties d'eau dissolvent 2,652 gr. de nitrate, dans l'acide azotique il est beaucoup plus difficilement soluble, si bien qu'une solution saturée du sel, additionnée d'une trace d'acide azotique fournit une précipitation abondante.

Dans l'alcool, il se dissout facilement à chaud, difficilement à froid. Le sel présente une grande analogie avec le nitrate de la d-cocaïne qui d'après nos observations fond à 179° en se décomposant et dont la solubilité dans l'eau est d'après C. Liebermann et F. Grisel de 1 partie 1/2 dans 100 parties à 20°.

Chloroaurate. — Le chlorhydrate donne avec le chlorure d'or un précipité huileux qui forme un amas résineux et se solidifie à l'état cristallin par échauffement répété, puis refroidissement de la liqueur. Ce chloroaurate est presque insoluble dans l'eau froide, très difficilement dans l'eau chaude, très facilement au contraire dans l'alcool, l'acétone et l'éther acétique. On l'obtient anhydre pour l'analyse par précipitation de sa solution alcoolique par l'éther; ce sont alors des feuillets plats, mal terminés (analyse III) ou par cristallisation dans l'éther acétique en faisceaux de prismes, avec deux molécules d'eau de cristallisation, par cristallisation dans l'esprit de vin ou précipitation de sa solution alcoolique par l'eau (analyses I et II) en aiguilles fines et jaune clair. Le chloroaurate hydraté se ramollit à 65-70°, puis se solidifie de nouveau, et le composé anhydre obtenu fond alors à 164-165°.

I. 0,1917 gr. séchés à l'air perdent sur l'acide sulfurique . . 0,0101 H^2O
II. 0,1788 » desséchés donnent . . . . 0,0558 Au
III. 0,1404 » anhydre donnent . . . . 0,0429 Au

	Calculé pour $C^{17}H^{22}O^4AzCl^4Au + 2H^2O$	Trouvé
2 H^2O	5,31	5,27

	Calculé pour $C^{17}H^{22}O^4AzCl^4$ Au	Trouvé I	Trouvé II
Au	31,66	31,03	30,56

Essai de scission de la cocaïne en ses isomères actifs

Il n'a pas été possible d'obtenir à l'état solide les sels de l'alcaloïde synthétique avec l'acide malique, les acides quinique et camphorique, ni de préparer le tartrate neutre ; des solutions concentrées, conservées en flacon fermé pendant plus d'un an, ne donnent aucun précipité, conservées en flacon ouvert elles se dessèchent jusqu'à consistance sirupeuse.

Au contraire, le bitartrate qui cristallisa put être par des cristallisations répétées, séparé en plusieurs fractions ; la base qui en fut de nouveau isolée fut transformée en chlorhydrate, elle ne présenta aucune rotation du plan de polarisation.

La table suivante permet de jeter un coup d'œil d'ensemble sur les propriétés générales des ecgonines isomères et de leurs principaux dérivés.

	l-Ecgonine	d-Ecgonine	r-Ecgonine	Acide ψ-tropine-o-carbonique
Ecgonine libre	Point de fusion 198° en se décomposant. Prismes monocliniques hémimorphes. 1 molécule d'eau de cristallisation partant à 120°.	Point de fusion 257-264° en se décomposant. Prismes et tables monocliniques en forme de sphènes. Anhydre.	Fusion 251° en se décomposant. Prismes monocliniques quadrangulaires. Anhydre.	Fusion 201-202° en se décomposant. Tablettes prismatiques hexagonales prismatiques. 3 molécules d'eau de cristallisation qui se dégagent sur l'acide sulfurique.
Chlorhydrate	Fusion 246°. Tables tricliniques, de forme rhombique, possédant des facettes latérales. Anhydre. Très peu soluble dans l'alcool absolu.	Fusion 233-234° (236°). Dans l'alcool, prismes allongés. Dans l'eau, cristaux à nombreuses facettes monocliniques et hémimorphes. Dans l'alcool, il est anhydre, dans l'eau, il possède 1/2 molécule d'eau de cristallisation qui s'en va sur l'acide sulfurique. Très difficilement soluble dans l'alcool absolu.	Fusion 193-194° (anhydre). Dans l'esprit de vin, tablettes à 4 ou 6 côtés ou prismes allongés rhombiques; dans l'alcool absolu, aiguilles fines et molles. Dans l'alcool absolu, il cristallise avec 1/2 molécule d'eau ; dans l'esprit de vin avec 1 molécule qui part à 120°. Assez facilement soluble dans l'alcool absolu.	Fusion 239°. Dans l'eau, prismes durs, monocliniques avec dômes ; dans l'alcool, tables rhombiques. Anhydre ou 1/2 ou 1 ou 2 molécules d'eau de cristallisation qui part à 120-130°. Difficilement soluble dans l'alcool absolu.
Chloroaurate	Fusion (anhydre) 202°. » hydraté 71°. Dans l'alcool, cubes réguliers. Dans l'esprit de vin, prismes monocliniques. 2 molécules d'eau de cristallisation.	Fusion 220°. Aiguilles jaune-citron en feuillets rectangulaires. Anhydre.	Fusion 213°. Aiguilles en forme de piques réunies en faisceaux. Anhydre.	Fusion 174-176°. Faisceaux d'aiguilles. Anhydre.
Ether méthylique	Liquide. Ebullition 177° sous 15 millimètres.	Cristallin. Fusion 115°. Prismes allongés (vraisemblablement monocliniques).	Cristallin. Fusion 125-126°. Piques et prismes.	Non éthérifiable ; par action de l'alcool et de l'acide chlorhydrique, il donne la ψ tropine.
Iodométhylate de l'éther	Cristallin.	Aiguilles fondant à 165°.	Aiguilles dures fondant à 182°.	—
	Chauffés avec les alcalis, ils donnent l'acide β-cycloheptatriène carbonique.			
Cocaïne	Fusion 98°. Prismes monocliniques hémimorphes à 4 ou 6 faces.	Fusion à 43-45° (ou 46-47°). Cristaux prismatiques.	Fusion 80°. Feuillets monocliniques sphénoïdiques à 6 faces.	—
Chlorhydrate de cocaïne	Fusion 186°. Prismes courts, tronqués ou tables larges.	Fusion 205°. Aiguilles, lances et feuillets allongés.	Fusion 205°. Feuillets rhombiques à 6 côtés.	—
Nitrate de cocaïne	Facilement soluble.	Soluble à 20° dans 66,7 p. d'eau.	Soluble à 20°,5 dans 37,7 parties d'eau.	—
Chloroaurate de cocaïne	Fusion 198°.	Fusion 149°. Aiguilles.	Fusion 165°. Feuillets indistincts contenant 2 molécules d'eau de cristallisation. Aiguilles anhydres.	—

(*A Suivre*).

GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE

Fabrication de l'acide sulfurique. Procédé de Schroeder par catalyse

Par **M. F. Meyer**

(*J. of the Society of the Chemical Industry*, p. 348, 1903).

Partie historique

En 1884, le bureau des brevets allemands délivra un brevet à E. Haenisch et Max Schroeder pour un nouveau procédé de fabrication de l'anhydride sulfureux liquide.

Les inventeurs qui étaient en même temps en rapport avec les usines de Giesches Erben (Haute Silésie) connaissaient les difficultés dues aux dispositions des fours à gaz dans les fonderies de Zinc.

On avait essayé déjà dans les usines de Hasenclever et de Liebig Eichharn l'utilisation du gaz provenant du grillage des blendes dans les chambres à acide sulfurique. Mais les espérances fondées sur ce nouveau procédé ne se réalisèrent pas parce qu'on avait monté simultanément un nombre assez considérable de chambre de plomb, d'ou une surproduction d'acide sulfurique et par conséquent un avilissement des prix.

Schroeder et Haenisch eurent l'idée pour tourner la difficulté d'utiliser les gaz pour la fabrication de l'acide sulfureux liquide.

Une installation industrielle fut montée en 1886 par W. Grillo à Hamborn-sur-le-Rhin. Mais la cause qui avait fait échouer la première tentative se dressa de nouveau; ces inventeurs furent donc conduits à imaginer un nouveau procédé de fabrication de l'acide sulfurique par catalyse en se servant de gaz sulfureux comme matière première.

En 1875, Clemens Winkler (1) publia les résultats de ses recherches sur la production de l'anhydride sulfurique par catalyse du platine.

D'autre part, la fabrication de l'acide sulfurique fumant par des méthodes similaires fut poursuivie par plusieurs usines européennes en concurrence avec la maison Stark de Bohême qui jusque-là avait eu le monopole de cette industrie.

Il fut constaté de suite que le procédé Winkler ne fournissait pas l'acide à un prix aussi bas qu'on l'avait tout d'abord supposé. En effet, la production d'un mélange de gaz sulfureux et oxygène en décomposant l'acide sulfurique par la chaleur offrait de sérieux inconvénients. Haenisch et Schroeder étaient alors en situation de fabriquer le mélange de gaz sulfureux et air à très bon marché et en quantité aussi considérable qu'on pouvait le demander précisément avec leur anhydre sulfureux liquide.

Ils obtinrent que la « *Badische Anilin und Soda Fabrik* » fit des essais avec l'acide sulfureux fabriqué à Hamborn. Ces expériences furent bientôt abandonnées. Alors la maison W. Grillo s'associa avec Haenisch et Schroeder et après que des essais de laboratoire eurent prouvé, qu'en effet, un mélange de gaz sulfureux et air au contact du platine pouvait être transformé en anhydride sulfurique avec un bon rendement, une installation industrielle fut montée (Brev. all. n° 42215).

Comme ce procédé est décrit dans le manuel de Lunge sur l'acide sulfurique industriel, nous n'en ferons ici que l'esquisse.

Des tubes de fer de 6 pouces de diamètre et de 13 pieds de long sont remplis alternativement par des couches de petits cailloux et d'amiante platinée très tassée. Chaque couche a 3 cent. d'épaisseur et chaque tube contient environ 15 de ces doubles couches.

La partie du tube laissée vide à l'une de ses extrémités sert de surchauffeur au mélange des gaz. Ces tubes sont placés horizontalement dans un fourneau de façon que la partie vide se trouve au-dessus de la grille tandis que la partie contenant les couches plonge dans la flamme.

La température étant maintenue dans les environs de 400° C. on force à l'aide d'un compresseur les gaz à traverser tous ces tubes.

Le compresseur est à deux cylindres unis dans le rapport de 1 à 3.

Le tube d'aspiration du petit cylindre est en relation avec la partie supérieure d'un récipient contenant de l'acide sulfureux liquide.

Le grand cylindre du compresseur aspire de l'air filtré et les tubes de refoulement des cylindres sont réunis de façon à mélanger automatiquement les deux gaz dans les proportions voulues.

L'anhydride formé dans les tubes est absorbé par l'acide sulfurique.

Les résultats obtenus par ce procédé furent très satisfaisants dès le commencement. L'installation composée de cinq tubes pouvait produire en 24 heures environ 2 tonnes métriques d'anhydride avec un rendement de 95 % de la théorie.

Actuellement deux autres installations travaillent avec l'anhydride sulfureux liquide et il y a trois ans encore une des usines à alizarine de Carl Neuhaus à Elberfeld qui a monté ce système en 1890 marchait encore en donnant son plein rendement (95 % de la théorie). Ce fait démontre que l'action catalytique se continue indéfiniment pourvu que l'on emploie des gaz purs.

Dans un brevet allemand les inventeurs revendiquent l'usage d'une plus haute pression que celle

(1) V. également Squire, brevet anglais, n° 3278, 18 septembre 1875, antérieur à la publication de Winkler.

dont on a besoin pour vaincre la résistance des couches d'amiante tassée et dans le but de rapprocher les molécules de gaz sulfureux et d'oxygène.

Ce procédé fut de suite abandonné dès qu'il fut prouvé que la pression nécessaire pour vaincre la résistance des couches catalysantes (environ 12 livres par pouce carré) était suffisante pour donner presque le rendement théorique; soit 95 %.

Les bons résultats obtenus dans l'installation à Hamborn incita la *Badische* en 1887 à contracter un arrangement avec les propriétaires du brevet, en vertu duquel ils obtenaient le droit de licence moyennant redevance.

Quelque temps après de nouveaux perfectionnements furent apportés au procédé Schroeder aux usines de la Badische par R. Knietsch (*Journ. of the Chem. Ind.*, 1902, 172). Le principal perfectionnement a consisté à remplacer l'acide sulfureux pur par du gaz de grillage meilleur marché.

A Hamborn, on a constaté que les petites installations donnaient de plus faibles rendements que les grandes.

Lorsque les contrats avec la *Badische* expirèrent en 1897, Schroeder reprit son travail au point où il l'avait laissé dix ans auparavant, Haenisch s'était séparé de Schroeder; tous les perfectionnements ultérieurs furent faits par ce dernier en collaboration avec W. Grillo.

D'autres recherches furent entreprises en vue d'utiliser directement les gaz de grillage et de réduire la résistance de la matière catalysante (Br. américains n° 636924 et n° 636925).

Schroeder remplaca les supports de platine *insolubles* comme l'amiante, la pierre ponce, l'argile calcinée, etc., par des sels solubles calcinés, principalement des sulfates.

Cette substitution permet d'obtenir les avantages suivants :

1° La masse catalysante peut se régénérer facilement; les gaz des fours n'ont pas besoin d'être purifiés comme lorsqu'on fait usage de porteurs insolubles.

2° Les croûtes de sel calciné étant très poreuses, la masse catalysante offre moins de résistance au passage des gaz que lorsque l'on emploie l'amiante platinée.

3° L'action catalytique de la masse composée de sels solubles est supérieure à celle des porteurs insolubles, et le poids réel du platine qui s'élevait dans l'ancien procédé de Schroeder à 8 ou 10 % a été réduit à 0,1 % sans pour cela nuire au rendement en anhydride.

Pendant la marche de l'usine qui fut installée à Hamborn en 1898 pour convertir les gaz de la blende en anhydride à l'aide des supports solubles, Schroeder découvrit aussitôt qu'on pouvait réduire la résistance du système en augmentant la surface de contact dans les tubes.

Le fourneau fut alors monté avec des tubes de 12 pouces de diamètre au lieu de 6 pouces.

Mais on constata une baisse dans le rendement, produite par la formation de petits canaux dans la masse catalysante au travers desquels passaient les gaz sans subir l'action de contact.

Pour remédier à cet inconvénient les tubes furent placés dans le fourneau sur un plan incliné; mais on était encore obligé d'ouvrir de temps à autre les tubes pour boucher les canaux qui s'étaient formés. Il fut donc décidé à Hamborn de remplacer les tubes inclinés par une espèce de récipient cylindrique. Comme on avait, d'autre part, constaté que l'augmentation de diamètre des tubes n'amenait aucune modification dans les rendements, on prit donc un récipient de 4 pieds de diamètre dans lequel les gaz surchauffés (dans un appareil séparé) entraient par le fond.

Les parois de la partie supérieure de ce cylindre étaient soigneusement protégés contre les radiations de la chaleur.

Le rendement obtenu n'était que de 85 à 90 %. Les raisons de cet abaissement furent trouvées en analysant des échantillons de gaz pris au centre et à la surface de la masse.

On constata alors que la combinaison des gaz se faisait à peu près intégralement à l'intérieur de la masse tandis qu'à la surface une partie seule était oxydée. Ce fait était dû à la perte de chaleur par les parois.

Cette difficulté fut tournée en divisant le récipient en plusieurs compartiments et en plaçant des plaques de fer percées d'un trou central sur le crible que supporte la masse catalysante. Les gaz obligés de passer par cette ouverture étroite étaient parfaitement mélangés avant d'arriver à la masse.

La pression nécessaire pour forcer les gaz à traverser l'appareil était moindre d'une livre par pouce carré, en sorte que dans plusieurs installations Schroeder les souffleurs rotatifs ont remplacé les compresseurs.

En ce qui touche la purification des gaz de grillage, nous ne voyons rien à ajouter, non plus au sujet des moyens usités pour absorber l'anhydride sulfurique au sortir de la masse catalysante.

Comme on l'a montré ci-dessus, la régénération de la masse se fait si facilement qu'il devient presque inutile de purifier les gaz de grillage. Il suffit pour cela d'établir des tours de grand diamètre remplies de coke que l'on arrose avec de l'acide sulfurique et à travers desquelles on fait passer le gaz. En Amérique, des filtres en amiante sont usités lorsque le minerai contient de grandes quantités d'arsenic. Ces filtres ont été brévetés par Geo. Stone (Brev. amér. n° 711187).

Les gaz venant du fourneau de catalyse sont refroidis et traversent de l'acide sulfurique de force convenable contenu dans des récipients en fer.

Actuellement, il existe 14 installations qui produisent par 24 heures 140 tonnes métriques environ d'anhydride sulfurique; c'est-à-dire 200 tonnes à 66° B.

On établit en ce moment huit autres usines qui fourniront 100 tonnes par jour.

De ce qui précède, on peut conclure que ce procédé est devenu un facteur très important dans l'industrie chimique du monde entier.

A ce sujet, il est intéressant de faire remarquer que si le procédé de Schroeder a pris de si grands développements, cela est dû à l'intérêt qu'avait l'industrie métallurgique d'utiliser ses sous-produits.

Fabrication de l'acide sulfurique

Par **M. G. Stone**

(*Journ. of the Soc. of Chem. Ind.*, 1903, p. 350).

Bien que la possibilité de préparer de l'acide sulfurique par action catalytique fut connue depuis nombre d'années, l'idée n'est vraiment entrée dans la pratique que lorsqu'on eût reconnu qu'il était indispensable d'agir avec des gaz exempts de certaines impuretés.

Il faut remarquer que les chercheurs dans cette voie, opérant avec des gaz de sources différentes, subirent des mécomptes qu'ils s'efforcèrent de faire disparaître au moins en ce qui les concernait spécialement.

En 1899 Schroeder était en relations avec l'*Aktien Gesellschaft für Zinkindustrie.*

De son côté, W. Grillo de Hamborn ayant réussi à purifier complètement les gaz breveta un procédé dont l'objet était d'abaisser considérablement la quantité de platine nécessaire à l'action catalytique, puis de pouvoir régénérer facilement et à bon marché la matière lorsque son action était affaiblie.

Il préparait cette masse en ajoutant du chlorure de platine à une solution d'un sel ou de sels *solubles* inattaquables par l'acide sulfurique et indécomposables à la température de la réaction (600° C.).

La solution est évaporée et le résidu chauffé jusqu'à parfait départ de l'eau de cristallisation et décomposition du chlorure de platine. Le mélange après avoir été granulé est prêt à l'usage, il est légèrement hygroscopique ; aussi doit-il être conservé hors du contact de l'air.

Un pour cent de platine répandu uniformément dans la masse suffit à assurer le maximum d'effet. Après un nombre considérable d'essais une usine fut installée à Hamborn qui, ayant mis en œuvre la masse dont il vient d'être parlé avec des gaz purifiés, donna d'excellents résultats.

La *Badische* travaillait avec des pyrites espagnoles, mais ayant constaté que la présence de l'arsenic paralysait l'action de contact, elle institua une méthode de purification arsénicale du gaz.

A Hamborn, où les blendes exemptes d'arsenic étaient employées comme source d'acide sulfureux, cet *impedimentum* n'était pas à craindre et pendant longtemps Schroeder crut que l'arsenic n'exerçait aucune action nuisible.

Il basait son opinion sur une exploitation de trop courte durée faite à Hamborn avec des gaz fabriqués en partie avec des pyrites arsenicales ; la masse catalysante n'avait pas eu le temps d'être affectée par l'arsenic.

Lorsque le procédé de Schroeder fut essayé en Amérique, les effets désastreux de l'arsenic apparurent aussitôt et une méthode de purification fut instituée.

A Hamborn, les minerais employés contenaient des traces de fluor qui étaient la cause de trouble dans la fabrication par suite de la formation de tétrafluorure de silicium qui précipitait de la silice sur la masse catalysante.

Une méthode simple fut trouvée pour débarrasser les gaz de ces impuretés et depuis on n'eut plus à s'occuper de cette cause perturbatrice.

Il en fut de même du chlore et de l'acide chlorhydrique dont on parvint à purifier les gaz.

Les effets de ces trois impuretés sont très différents de ceux produits par l'arsenic, mais un grave inconvénient fut observé, l'arsenic se combinait au platine en détruisant son pouvoir catalytique.

C'est ainsi qu'une masse qui avait agi longtemps en présence de traces d'arsenic donnait une portion considérable soluble dans l'acide chlorhydrique et pour lui redonner son pouvoir actif il fallait chasser l'arsenic ; le procédé devenait impraticable.

Le tétrafluorure de silicium agit en enrobant la masse d'une couche de silice qui empêche tout contact avec les gaz. La masse peut être régénérée mais il est évident qu'il vaut mieux éviter cette cause de trouble dans la fabrication.

Le chlore et l'acide chlorhydrique exercent une action temporaire en réduisant le pourcentage de l'anhydride ; le rendement se relève à son maximum dès que l'on fait intervenir les gaz purs.

Avec des gaz purifiés la masse conserve pendant longtemps son pouvoir actif. Les premières installations en Amérique, munies d'appareils purificateurs donnent encore actuellement un rendement de 96 %.

La régénération s'opère en répandant la masse sur un sol cimenté et en l'arrosant avec de l'acide nitrique ou chlorhydrique dilué, contenant du sucre et un peu de pâte assez épaisse.

On laisse en contact pendant deux jours, puis on chauffe pour chasser l'eau et l'acide. On refroidit et on pulvérise ; la masse est prête à nouveau pour l'usage.

Il arrive souvent qu'après la première régénération la masse possède un pouvoir actif plus énergique qu'avant tout traitement régénérateur.

Il existe actuellement 23 installations Schroeder en fonction ou devant prochainement fonctionner, dont 7 en Allemagne, 2 en Russie, 1 en Pologne, 1 en Italie, 2 en France, 1 au Chili, 1 au Mexique, 2 dans l'Afrique du Sud et 6 aux Etats-Unis.

Quelques unes de ces usines font usage de blende, d'autres de pyrites ou de soufre. L'une d'elles grille des minerais d'or à bas degré.

Parmi ces minerais il en est qui ne contiennent aucune des impuretés dont il a été question plus haut, tandis que d'autres minerais très impurs exigent de nombreuses méthodes de purification pour les gaz qui s'en dégagent pendant le grillage. Nous ne donnerons qu'un bref aperçu de ces méthodes.

Chaque installation possède un système particulier pour retenir, au sortir des fours, les cendres que les gaz tiennent en suspension, de même pour abaisser la température des gaz que l'on amène à peu près à celle de l'air ambiant. Il est établi également des tours pour le lavage et la purification des gaz.

Après les tours viennent les filtres qui ont pour but — et c'est la partie la plus importante — d'arrêter l'arsenic, le sélénium et autres impuretés volatiles.

Le gaz purifié et sec est aspiré des filtres par un appareil spécial qui le chasse d'abord dans un surchauffeur où la température s'élève entre 300° et 400° et le force à pénétrer dans l'appareil convertisseur.

Contrairement à ce qui avait été constaté par les inventeurs précédents avec la masse de Schroeder, il n'est pas nécessaire de régler la température. Les convertisseurs suffisamment grands ont donné des résultats tels qu'on peut compter sur une production de 10 tonnes d'acide à 66° B. par jour. Du convertisseur, le gaz passe dans un refroidisseur qui abaisse la température à 50° C. ou légèrement au-dessus, c'est-à-dire au point de fusion de l'anhydride. Les gaz alors entrent dans un système absorbeur qui consiste en une série de tours et de récipients de formes variées qui ont pour objet de présenter au gaz la plus grande surface possible d'absorption.

Lorsque la température et l'alimentation de l'acide sont convenables, on ne doit constater aucun dégagement de gaz par le tube d'échappement.

Le réglage de l'acide d'alimentation des tours se fait très simplement et n'exige que fort peu d'attention.

S'il s'agit de fabriquer un acide sulfurique moins riche que le monohydraté (SO^4H^2) la tour à absorption suffit.

Si l'on vise à la préparation de l'acide fumant les cylindres horizontaux suivis d'une tour pour absorber les dernières traces d'anhydride donnent d'excellents résultats.

L'acide à 40 % d'anhydride peut être tiré directement des absorbeurs.

L'acide plus concentré exige une distillation.

Les essais se rattachant à l'exploitation de ce procédé sont les analyses ordinaires du minerai et des cendres, en second lieu la détermination de l'anhydride sulfureux à l'entrée et à la sortie des gaz pour régler la marche de l'ensemble.

Ce dernier est fait chaque heure par l'ouvrier, qui dirige cette partie du travail, au moyen de la méthode très simple de Reich.

En troisième lieu, l'essai relatif à la pureté des gaz qui consiste à faire passer un faible courant de gaz dans un tube à chlorure de calcium rempli de coton absorbant. Si le gaz est convenablement purifié on ne constate ni précipité ni décoloration du coton même après plusieurs semaines.

La conversion des gaz se fait régulièrement. Dans une installation durant une marche d'un mois le rendement maximum s'est élevé à 97,76 % ; le minimum à 94,47 % et la moyenne à 96,68 %.

Dans une autre installation le pourcentage le plus bas pendant une marche de 77 jours fut de 91,48 %, le plus haut de 97,43 %, le moyen de 95,35 %. Un autre convertisseur fut ajouté qui doubla la production. Dans ces conditions et avec une marche de 66 jours la moyenne du rendement fut de 96,08 %.

Le temps perdu pour arrêts et diverses autres causes durant ces 66 jours fut de 60 heures 1/2.

Pendant une autre période les arrêts de cette installation n'excédèrent pas 20 heures par mois.

Les renseignements, à ce sujet, ne nous sont pas parvenus, mais il n'est pas douteux que les choses ne se soient passées normalement.

La conversion semble être indépendante du pourcentage de l'acide sulfureux dans les gaz obtenus pratiquement des fours à grillage.

Dans la période de 77 jours, mentionnée plus haut, la conversion avec du gaz contenant 3 à 4 % de SO^2 a été de 95,75 % — avec 4 à 5 % = 95,92 % ; avec 5 à 6 % = 95,38 %, avec 6 à 7 % = 95,12 %. Il n'est guère pratique d'obtenir des gaz plus riches que 7 %, cependant des expériences dans ce sens, continuent dans une petite installation à Palmerton. Pa.

Il est assez difficile de déterminer avec exactitude la proportion d'acide formé par rapport au soufre brûlé ; mais il est cependant nécessaire de déterminer depuis le commencement jusqu'à la fin de la marche l'exacte composition et la quantité d'acide de chaque récipient absorbeur.

L'échantillonnage dans les récipients horizontaux n'est pas facile parce que l'acide de la partie supérieure est chaud et plus riche que l'acide pris à la partie inférieure.

Des chiffres se référant à une marche d'un mois peuvent seuls être pris en considération. Dans ce cas on a constaté que le soufre se rapportant à l'acide fabriqué représentait 95,01 % du soufre brûlé.

A égale production, le prix de revient d'une installation Schroeder est moins élevé que celui d'une installation de chambres en plomb.

Plus l'acide fabriqué est fort, plus sensible est l'avantage du procédé Schroeder ; le prix de revient restant le même, pour toutes les richesses, par unité de soufre brûlé.

Pour l'acide plus fort que 66° B., l'acide par catalyse est meilleur marché que celui des chambres ; mais pour l'acide à 50° et peut être pour celui à 60° l'avantage n'est guère sensible.

En considérant qu'une expérience de 3 ans a nettement montré que le procédé Schroeder est plus économique que celui des chambres pour les acides forts, il y a lieu de penser que ce procédé ne sera pas capable de lutter d'ici longtemps en ce que touche la fabrication des acides faibles.

Mais il est une application appelée à prendre une grande importance ; c'est celle qui a rapport à l'adjonction du procédé Schroeder aux chambres de plomb pour fabriquer l'acide à haut degré et destiné à remplacer le procédé de concentration actuel.

A ce propos, une installation se monte actuellement. Nul doute que l'on ne constate une sérieuse économie aussi bien dans le coût de la première installation que dans le prix de revient de la fabrication proprement dite.

Aucun autre procédé de contact n'a été proposé que celui de Schroeder qui, en somme, est arrivé à vaincre toutes les difficultés qui se sont présentées, et à montrer, par de nombreuses installations, que son procédé fonctionnait régulièrement et avec économie.

Observations et recherches expérimentales au sujet de la fabrication de l'acide sulfurique par catalyse

Par **M. Ch. Reese**

(*Journ. of the Chem. Soc. of Ind.*, 1903, p. 351).

Au point de vue chimique ce procédé est extrêmement simple ; mais la théorie que l'on décore du nom de *catalyse* reste encore fort obscure. Quelquefois on change de nom ; c'est le *procédé* de *contact*, bien que je n'ai jamais pu comprendre que la réaction $SO^2 + O$ put s'accomplir par la simple action d'une surface.

Après la note si suggestive lue par le D[r] R. Knietsch devant la Société chimique allemande en 1901, je me suis réservé de présenter les résultats de mes expériences exécutées avant la publication de la note du D[r] Knietsch.

Pureté des gaz. — Il est essentiel que dans le procédé Schroeder le gaz soit absolument dépouillé de certaines impuretés.

J'ai étudié l'influence des corps suivants sur l'activité catalytique : Eau, acide carbonique, oxyde de carbone, soufre, acide chlorhydrique, chlore, tétrafluorure de silicium, arsenic, plomb.

Quelques-uns de ces essais ont été exécutés au laboratoire, avec un appareil calqué sur l'installation industrielle en faisant usage d'un mélange de gaz sulfureux et d'air au lieu de gaz des fours.

Eau.— On avait pensé, tout d'abord, qu'il était indispensable de sécher les gaz dans l'acide sulfurique à 60° B. *au moins.* C'est une erreur. En effet, les gaz pourraient être saturés d'humidité par barbottage dans l'eau avant d'arriver à la masse catalysante, sans pour cela que le rendement en fut modifié.

Acide carbonique. — L'acide carbonique ne produit pas d'effet sensible sur la réaction, mais à ma grande surprise, j'ai constaté que l'oxyde de carbone n'avait pas non plus d'effet malgré ses propriétés réductrices bien connues.

J'ai observé un jour dans une installation l'arrêt de la conversion, sans que je pusse en découvrir la cause. A la fin je découvris que du charbon avait été mélangé aux pyrites de grillage. Il avait pu se former de l'acide carbonique et même de l'oxyde de carbone par suite de la rareté de l'oxygène. Lorsque tout le charbon fut consumé, la conversion reprit son cours normal.

Soufre. — Ce corps est retenu par deux et même trois tours de purification, mais avant que le système des filtres fut adopté, il devenait nécessaire de déterminer si la présence du soufre dans les gaz était une cause de trouble quelconque dans l'action catalytique.

Des expériences furent entreprises pour élucider ce point.

Mais il fallait introduire le soufre dans le gaz dans un grand état de division ; j'y suis arrivé en mélangeant du gaz sulfhydrique à l'anhydride sulfureux; une réaction a lieu, de l'eau se produit et du soufre est mis en liberté.

En arrêtant l'introduction de l'hydrogène sulfuré, on a pu constater que le soufre était simplement charrié dans le tube. Cette expérience, répétée un certain nombre de fois, a toujours donné le même résultat ; la présence du soufre n'a donc aucun effet sur la catalyse.

L'acide chlorhydrique, le chlore, le tétrafluorure de silicium, l'arsenic et le plomb influent de deux manières sur l'action de contact : 1° Par leur simple présence dans le gaz ; 2° Par action perturbatrice sur la catalyse.

Dans le premier cas on trouve, l'acide chlorhydrique, le chlore, et le tétrafluorure de silicium.

Dans le second se rangent l'arsenic et le plomb.

Lorsque l'acide chlorhydrique est introduit, l'effet est instantané ; le rendement s'abaisse de 98,5 % à 42 %. Si l'on fait cesser le passage du gaz chlorhydrique et qu'on balaye l'appareil au moyen d'un courant d'air pour enlever les dernières traces d'acide, la conversion redevient normale au bout d'un court espace de temps.

La présence du chlore semble avoir un effet semblable à celui de l'acide chlorhydrique quoique d'une intensité moindre.

Dans chaque cas, chlore ou acide chlorhydrique, le gaz était introduit jusqu'à obtention d'un minimum de rendement qui dans le cas de l'acide chlorhydrique descendait à 42 % et dans celui du chlore à 57 %.

En arrêtant le passage du gaz et en balayant l'appareil par un courant d'air, la conversion reprenait sa marche normale.

Comme on peut le constater par une courbe, le pourcentage de la conversion s'élève graduellement jusqu'au point maximum normal; c'est ainsi qu'à un moment donné le gaz contenait une trace de gaz chlorhydrique ; aussi la conversion n'est-elle montée qu'à 94 %.

L'introduction d'une petite quantité de tétrafluorure de silicium fit tomber immédiatement le rendement ; mais en arrêtant le passage du corps silicié, la conversion se releva en quelques minutes jusqu'à la normale. L'expérience répétée plusieurs fois a toujours donné le même résultat.

Dans chaque cas, un peu de silice était déposé sur la masse catalysante, mais la plus grande partie traversait simplement le tube, ce qui était constaté par la présence de la silice dans le barbotteur de sortie.

Il est donc certain qu'une très petite quantité de tétrafluorure a pour effet de déposer une légère couche de silice qui rend momentanément la surface catalysante inactive.

Voici à ce sujet une expérience :

De l'acide arsénieux avait été déposé en avant de la partie chauffée du tube et l'on faisait passer un courant gazeux qui transportait mécaniquement ce composé arsenical jusqu'au contact de la masse cata-

lysante. L'arsenic eut pour effet de faire tomber le rendement à zéro à cause de la forte quantité de matière mise en œuvre; mais au bout de 40 minutes le pourcentage se releva à 40 %.

A ce moment on fit circuler dans le tube, du gaz chlorhydrique pendant 50 minutes pour balayer jusqu'aux dernières traces d'arsenic, puis on fit passer un courant d'air.

Le passage du gaz fut repris et la conversion se releva à son maximum, c'est-à-dire à 95,5 %.

Plusieurs essais furent institués pour trouver un moyen simple d'enlever l'arsenic; à l'aide du chlore, par exemple. L'arsenic disparut en grande partie, mais la masse ne fut pas régénérée convenablement.

Dans le cours de ces recherches, on eut l'occasion d'observer un fait intéressant. Le chlore enlevait à 400°-450° une portion du platine à l'état de chlorure. Le chlore fut alors remplacé par un mélange de gaz. Le résultat fut beaucoup plus satisfaisant ainsi qu'on a pû le constater; tout l'arsenic disparaît.

On sait que lorsque le platine est chauffé en présence de plomb ou de sels de plomb, ce dernier métal se combine au premier pour former un alliage ou un composé qui annihile les propriétés catalysantes du platine.

Les deux expériences suivantes ont été exécutées pour mettre mieux encore le fait en évidence.

On sait que lorsqu'une spirale de platine est chauffée dans une flamme à gaz, si on éteint ce dernier et si on rouvre le courant gazeux quelques instants après la spirale rallume le gaz. Une parcelle de la matière catalysante produit le même effet, mais si cette matière est humidifiée avec une solution d'acétate de plomb, puis portée au rouge, elle perdra la propriété de rallumer ce gaz à moins qu'elle ne soit chauffée un temps suffisant pour volatiliser complétement le plomb.

Avec un composé arsenical; même résultat.

Les principales impuretés trouvées dans des fours sont l'arsenic, le sulfate de plomb, le tétrafluorure de silicium, l'acide chlorhydrique, le soufre et le sélénium.

Je n'ai pas fait d'essais sur la masse catalysante avec le sélénium ou le tellure.

Tous les gaz des fours charrient un brouillard qui les rend visibles; ce fait est dû très probablement à des traces de fines particules d'acide sulfurique qu'il est très difficile de séparer du gaz sulfureux.

Ces particules charrient elles-mêmes des impuretés : arsenic, sulfate de plomb, soufre, sélénium. Il est impossible de les arrêter par les tours de lavage, soit avec de l'eau, soit avec de l'acide sulfurique; mais contrairement à l'opinion du Dr Knietsch, ces impuretés peuvent être retenues par des lits de matières filtrantes qui, après leur parfaite humidification par l'acide qui s'y condense, arrêtent si bien toute trace d'impureté qu'un rayon de soleil ne pourra déceler la présence des traces d'impuretés dans le gaz contenu dans un récipient de verre.

Si le gaz est purifié à fond, la masse catalysante conservera indéfiniment son pouvoir actif.

Un autre essai, qui peut servir à déceler également la pureté du gaz, consiste à le faire passer d'une façon continue dans un tube contenant du coton absorbant; si le gaz contient des impuretés, celles-ci se déposeront au bout de peu de temps sur le coton.

Température. — Une série d'expériences furent instituées dans le but de déterminer la température la plus convenable à laquelle les gaz devaient être portés; c'est-à-dire au point ou le pouvoir catalytique était le plus élevé avec la matière de Schrœder. De plus on détermina quelles étaient les limites entre lesquelles le travail de l'atelier pouvait se faire normalement.

Les résultats de ces expériences montrent que la température la plus convenable est à 420° C., mais que les limites à observer sont très rapprochées 400°-435°. Au-dessus ou au-dessous de ces points extrêmes limites le pourcentage descend régulièrement.

La conversion commence entre 330°-340°. Mais lorsque la masse catalysante a été contaminée par l'arsenic ou le plomb, sa température doit être portée à 530° pour amorcer la réaction.

Il est nécessaire de régler la température, lorsqu'on met en œuvre le procédé à l'asbeste, mais cette surveillance devient inutile avec le convertisseur Schrœder qui ne fonctionne que par radiation des parois. Il est simplement utile de surchauffer les gaz à 400°; le convertisseur fait le reste.

L'observation de la température dans les divers compartiments du convertisseur a donné lieu à des remarques intéressantes au sujet de la partie de l'appareil où s'opérait la conversion des gaz.

La température tombe graduellement à mesure que les gaz entrent dans les sections, la température de sortie est plus basse que celle d'entrée.

Environ 85 à 90 % de la conversion se passe dans la première section.

D'après les chiffres du Dr Knietsch, il est possible qu'une dissociation partielle ait lieu dans la section de la partie basse à cause de la haute température atteinte, mais comme cette température baisse à mesure que les gaz passent dans les sections supérieures où la température est insuffisante pour provoquer la dissociation de l'anhydride sulfurique, la dissociation se réduit en somme à zéro.

On avait observé qu'au fur et mesure que la section basse se contaminait, la température dans la seconde section s'élevait et ainsi de suite, jusqu'à ce que le convertisseur refuse d'agir. Il en résultait que, pour maintenir le maximum de production on était obligé d'élever la température des surchauffeurs, de manière à se rapprocher des conditions normales.

Avec des courbes représentant la marche des opérations pendant cinq jours, on constata que pendant les deux premiers jours, avec une conversion de 93,5 %, la température du réchauffeur était normale, mais que la température dans la seconde section était atteinte plus tôt que dans la première, dans laquelle on pouvait encore constater cependant une certaine quantité de travail produit.

Au bout du second jour, la première section cessa d'agir et il devint nécessaire d'élever la température du réchauffeur, de manière à donner plus d'activité à la seconde section dont le pourcentage de conversion s'éleva à 94 %.

Absorption. — Lorsque l'anhydride sulfurique passe à la surface ou à travers une couche d'eau, il

n'est pas absorbé avec autant de rapidité qu'on pourrait le supposer, étant donné son extrême avidité pour l'eau.

Des expériences ont montré que lorsque l'anhydride passe au-dessus de l'eau, le taux de l'absorption s'élève avec la richesse de l'acide formé jusqu'à ce que cette richesse atteigne un point où sa tension de vapeur est nulle. En d'autres termes, la force de l'absorption croît à mesure que la tension de vapeur décroît et lorsque l'acide a une tension de vapeur égale à zéro à la température à laquelle on opère, l'absorption sera si complète qu'on ne pourra constater aucune vapeur visible.

S'il existe dans le système absorbant, un acide possédant une tension de vapeur, l'anhydride sulfurique s'unira avec lui pour former de fins globules d'acide sulfurique qui apparaissent sous la forme d'un nuage et alors dans cet état, il ne peut être ni condensé ni absorbé par un acide d'une force quelconque ou même par un alcali.

Le seul moyen de condenser ce brouillard est de faire passer les gaz à travers plusieurs couches d'amiante humide ou de la ouate.

Ce fait peut être mis en évidence par l'expérience suivante : si l'on fait passer du gaz sec contenant de l'anhydride sulfurique à travers de l'acide sulfurique concentré, puis dans le même acide faible on ne constate l'apparition d'aucun nuage visible, mais si inversement le gaz barbotte dans l'acide faible puis dans l'acide fort, le brouillard apparaît.

Formation de l'anhydride sulfurique par action catalytique de l'oxyde ferrique

Par le **Prof. Lunge** et **George Politt**

(*Journ. of the Soc. of Chemical Ind.*, 1903, p. 79).

Bien de nombreuses recherches ont été faites, principalement celles de Knietsch (1) (Berlin, *Ber.* XXXIV, 4093) sur les conditions présidant aux actions de contact du platine sur un mélange d'acide sulfureux et d'oxygène ou d'air.

Mais rien n'a été publié de net sur le cas spécial, où dans la même réaction on substitue l'oxyde de fer au platine. Le *Verein Chemischer Fabriken* de Mannheim a, comme on le sait, monté la méthode à l'oxyde de fer, qu'il a fait breveter en collaboration avec A. Clemm. (*Eng. pats* 17266, 1898 ; 1859 (1899) ; 3185 (1899) ; 15151 (1899) ; 24748 (1899) ; 4610 (1901) ; *N. S. pats* 690133 ; D. R. P. 106715 ; 107995 ; 108445 ; 108446).

Les expériences que nous allons décrire ont été consacrées à établir exactement les conditions de catalyse de l'oxyde de fer dans la formation de l'anhydride sulfurique.

1° Degré de dilution des gaz avec l'air ;
2° Influence de l'humidité ;
3° Pouvoir quantitatif de la substance catalysante ;
4° Influence de la température ;
5° Influence des impuretés ou de substances additionnelles.

Voici brièvement la méthode employée dans ces expériences.

L'acide sulfureux était préparé par la méthode ordinaire à l'acide sulfurique et au cuivre, puis lavé, séché et condensé dans un tube en **U** en verre, fermé à l'une de ses extrémités et muni à l'autre d'un bouchon en verre à robinet. On pouvait ainsi obtenir facilement un courant gazeux aussi rapide qu'on pouvait le désirer. C'est une excellente méthode pour conserver ce gaz sans pertes pendant plusieurs semaines.

L'air amené dans une cloche à gaz graduée avait été lavé à l'eau et séché par barbottage dans l'acide sulfurique concentré (2) puis mélangé au gaz sulfureux dans un tube en **y**. Pour assurer le mélange parfait des deux gaz on les forçait à traverser un flacon rempli de verre cassé avant d'arriver au tube catalyseur.

Ce tube en verre de 15 millimètres de diamètre, placé sur une grille à combustion, contient sur un espace de 60 centimètres de longueur, la matière à mettre en contact. (Dans chaque cas environ 60 grammes).

A la sortie, les gaz traversent un premier laveur, puis un tube à dix boules, enfin un second laveur.

Le premier laveur contient 50 centimètres cubes de solution d'iode N/10, le dix boules 25 centimètres cubes de la même solution, et dans le second laveur, simplement de l'eau en quantité suffisante pour arrêter tout transport mécanique de l'iode.

Les vapeurs d'anhydride sulfurique étaient plus rapidement et plus complètement absorbées si on prenait le soin de les empêcher de se refroidir avant d'atteindre la solution d'iode

Si au contraire on les refroidissait, ou bien si on les mélangeait d'humidité, on voyait apparaître des fumées blanches qui ne pouvaient atteindre qu'avec difficulté l'appareil à absorption.

---

(1) D'autres chimistes, qui se sont occupés du procédé industriel de catalyse, ont fait des recherches à ce sujet, mais ils n'ont rien publié. Nos expériences ont été exécutées avant la publication des travaux de Knietsch.

(2) Une dessiccation complète à l'aide du pentachlorure de phosphore, non seulement ne semble pas nécessaire dans nos expériences, mais produit au contraire un mauvais effet d'après les essais de E. J. Russel et Smith Norman (*J. Chem. Soc.* 77-340).

En titrant la solution d'iode on obtenait le gaz sulfureux total inaltéré, avec les solutions absorbantes on avait le soufre total ; en sorte qu'on pouvait calculer rapidement la proportion de gaz sulfureux transformé en anhydre.

Afin de chasser l'air, au commencement de chaque expérience, les gaz mélangés passaient à travers le tube catalyseur pendant 45 minutes puis on réunissait ce dernier aux appareils à absorption.

Après un temps donné et avant la saturation de la solution d'iode, les récipients étaient séparés, le tube catalyseur bouché hermétiquement et le contenu des tubes à absorption soigneusement examiné.

La mesure des températures était obtenue à l'aide du pyromètre Lechatelier, auquel on avait donné une forme convenable pour nos tubes. Le thermo-élément reposait dans un tube en porcelaine placé lui-même dans le tube à combustion.

Par une série d'essais on avait déterminé quelle devait être la hauteur de la flamme pour une température désirée. On dressait une table qui ne servait évidemment que pour le fourneau et l'espèce de gaz mis en œuvre.

En outre, on avait le soin d'estimer la hauteur de la flamme, soit immédiatement après l'allumage, soit après que le fourneau était complètement chaud, et l'on notait la température marquée au pyromètre.

Tous ces points étant observés, on pouvait compter sur une estimation de 10° C. en plus ou en moins.

Dans nos premières expériences, nous avons employé l'oxyde de fer pur. Il était préparé comme il suit : On dissolvait dans l'eau du sulfate de fer pur, puis on l'oxydait par l'acide azotique, et l'on traitait par l'ammoniaque. Le précipité était lavé soigneusement par décantation, filtré et séché pendant 2 jours à 100°, puis la déshydratation était complétée par un chauffage graduel dans un tube à combustion.

L'oxyde hygroscopique est rouge brique, on le sépare de la partie trop fine (non employée) à l'aide d'un crible. Les morceaux gros comme un pois servaient à garnir le tube à catalyse.

A. *Influence du degré de dilution des gaz.* — Des notions théoriques sur les actions de masses et des résultats industriels on pouvait déduire qu'il était nécessaire d'avoir un excès d'oxygène pour obtenir le maximum de conversion du gaz sulfureux en anhydre sulfurique.

Sur une échelle industrielle, les gaz en œuvre (grillage des pyrites et des blendes), contiennent du gaz azote provenant de l'atmosphère.

Sur ce point on pourra consulter la discussion de la note de Knietsch par Sacker (*Zeits. f. Elektrochem.* VIII, 47). Il y est démontré que la présence de l'azote est nuisible ; néanmoins cet effet est contrebalancé par excès d'oxygène.

D'après le brevet 3185 (1899), de la compagnie de Mannheim, la dilution des gaz, à partir des grilles, a la teneur de 2 à 3 °/₀ de SO^2, a une influence avantageuse sur le rendement en SO^3.

Pour établir les bonnes conditions d'expérimentation, nous avons à tenir compte non seulement de ce minimum, mais aussi du maximum en gaz sulfureux ainsi que des quantités comprises entre ces deux points extrêmes.

SÉRIE I

Température du tube : 680°-700° C. — Quantité de gaz par minute : 25 centimètres cubes

	Pourcentage en SO^2 des gaz entrant dans le tube	Pourcentage en SO^2 transformé en SO^3		Pourcentage en SO^2 des gaz entrant dans le tube	Pourcentage en SO^2 transformé en SO^3
1	2,5	38,1	7	11,9	38,4
2	2,5	40,5	8	12,3	39,2
3	4,4	38,0	9	13,9	27,5
4	9,0	38,3	10	15,5	21,2
5	9,3	35,2	11	16,6	18,2
6	11,3	37,9	12	19,5	10,6

Etant donné notre mode opératoire, toutes les autres conditions restant les mêmes, nous voyons que la dilution de l'acide sulfureux avec l'air, n'a pas d'effet sensible sur le pourcentage en SO^3 dans des limites comprises entre 2,5 et 12,3 °/₀ de gaz sulfureux.

En outre, en opérant avec des gaz contenant plus de 12,3 °/₀ de gaz sulfureux, le pouvoir catalytique des substances s'affaiblit et n'atteint à nouveau son maximum qu'après un traitement prolongé avec des gaz dilués.

Ce fait est mis en évidence par les expériences suivantes qui ont été exécutées en vue de réexaminer les résultats obtenus avec des gaz dilués.

	Pourcentage en SO^2 des gaz entrant dans le tube	Pourcentage en SO^2 transformé en SO^3
13	2,4	22,8
14	2,9	31,2
15	2,4	38,6

Ce point ayant été établi, toutes les expériences subséquentes étaient faites avec un mélange de gaz contenant de 2 à 5 % de gaz sulfureux.

B. *Influence de l'humidité sur les gaz.* — La température et la vitesse du courant gazeux étaient comme en A, mais dans la série B l'air n'était pas sec, de sorte que l'humidité atmosphérique devait entrer en ligne de compte.

Série II. — Les gaz contiennent 2 à 5 % de SO^2. Dans trois expériences successives les résultats obtenus ont été :

(1) 34,0 % transformé ; (2) 27,9 % ; (3) 22,7 %.

Ces résultats ont démontré clairement que l'humidité avait pour effet d'affaiblir l'action de contact ; d'où la nécessité d'enlever toute trace d'humidité.

Dans le brevet anglais 1859 (1899), ce point a été traité tout spécialement. Nous avons donc considéré que d'autres essais dans cette direction devenaient inutiles.

L'humidité est donc un « poison » pour la catalyse. Cette observation concorde avec le travail de Russel et Smith, d'après lequel la dessiccation absolue des matières par P^2O^5, a pour effet d'arrêter l'action catalytique. Si nous supposons, en effet, que la quantité d'eau nécessaire pour commencer et maintenir la catalyse, atteint très rapidement son maximum, si on augmente, d'autre part, la quantité d'eau au-dessus de ce point critique, la courbe s'abaisse immédiatement et atteint bientôt un point qui représente une valeur négative.

Le point critique, pour l'effet utile de l'eau, serait situé entre l'absence *absolue* d'eau (action de P^2O^5) et la condition dans laquelle les gaz seraient séchés par barbottage dans l'acide sulfurique et passage dans un flacon dessicateur où les traces d'humidité sont toujours arrêtées.

C. *Influence de la vitesse du courant gazeux, les autres conditions de l'expérience restant les mêmes.* — Même tube contenant la même quantité du corps catalysant (Série II),

Série III

	Quantité de gaz par minute (centim. cubes)	Pourcentage de SO^2 transformé		Quantité de gaz par minute (centim. cubes)	Pourcentage de SO^2 transformé
1	8	21,8	6	8	37,4
2	8	25,0	7	20	38,9
3	8	29,0	8	36	38,5
4	8	34,2	9	48	32,6
5	8	39,1			

Les premières expériences démontrent clairement comment la masse catalysante *empoisonnée* (Série II), atteint son maximum (40 %). Il n'existe donc pas de différence apparente entre la vitesse 8,20 et 36 centimètres cubes par minute et c'est à peine si avec une vitesse de 48 centimètres cubes on peut constater une diminution dans la réaction.

Le fait le plus intéressant à observer est celui-ci : l'action de contact augmente avec l'oxyde traité à nouveau avec des gaz secs jusqu'au maximum déjà atteint.

Il n'existe aucune différence dans l'effet produit, si l'on fait passer les gaz humidifiés ou bien si au préalable on leur a permis de s'hydrater au contact de l'atmosphère.

Nous comprenons donc pourquoi la Compagnie de Mannheim a établi, comme un fait bien prouvé à savoir : que les pyrites grillées doivent être mises en œuvre toutes chaudes sortant des fours en évitant tout contact avec l'air humide.

Il est évident que, pour une masse donnée catalysante, la longueur de la couche, la température et la vitesse des gaz sont dans des rapports précis entre eux et c'est à propos de ce dernier facteur (la vitesse), que les expériences ont été entreprises.

D. *Influence de la température.* — A ce sujet, rien de net n'a été publié spécialement en ce qui touche l'oxyde ferrique ; on parlait seulement d'une bonne chaleur rouge.

Pour l'amiante platinée, Knietsch avait fixé 400°-420° comme étant la température maximum ; et à la même époque il fixait 550° C. comme étant le point le plus convenable pour l'oxyde ferrique contenant du cuivre (pyrites grillées) avec 47 % de SO^2 transformé en SO^3 (Berlin, *Ber.*, XXXIV, 4095).

Dans nos expériences, c'est-à-dire avec les mêmes matières catalysantes que celles employées dans la série I (oxyde de fer pur) avec le même degré de dilution des gaz et la même vitesse du courant, nous avons obtenu au-dessous de 600° C. de très faibles quantités de SO^3.

Voyez la table ci-dessous (Série IV).

	Température (centigrade)	Pourcentage de SO^2 transformé en SO^3		Température (centigrade)	Pourcentage de SO^2 transformé en SO^3
1	620	46,7	6	750	38,5
2	620	47,5	7	790	30,9
3	635	38,4	8	790	31,6
4	690	38,0	9	790	32,7
5	730	40,5			

Le pouvoir catalytique s'élève très rapidement jusqu'à son maximum, 47,5 % à 620° C. et tombe bientôt à 38 % où il reste stable jusqu'à 720° C. ; à partir de ce point et à mesure que la température s'élève le rendement baisse.

Ces faits pourraient s'expliquer ainsi : Au-dessous de 600° C. Le gaz sulfureux et l'oxygène sont absorbés pour former un ferri-sulfate dont une faible portion seulement est décomposée en Fe^2O^3 et SO^3.

Une partie de SO^3 est décomposée en SO^2 et O. A 620° C. les conditions sont telles que presque tout SO^3 est dégagé du sulfate. Au-dessus de 620° la décomposition de SO^3 en $SO^2 + O$ augmente plus rapidement que la formation de SO^3 et la courbe s'abaisse. Cette courbe continuerait à s'abaisser régulièrement si, entre 650° et 750°, les réactions ne permettaient à l'anhydride d'être oxydé aux dépens de Fe^2O^3, et en second lieu si Fe^3O^4 ainsi formé n'était réoxydé par l'oxygène de l'air.

A 750° il s'établit un équilibre entre SO^3 ainsi formé et SO^3 décomposé en $SO^2 + O$ à cette température et c'est au-dessus de 750° que l'action décomposante prend le dessus.

Les expériences suivantes ont été instituées pour corroborer les faits constatés ci-dessus.

La substance catalysante, employée jusqu'à présent, fut chauffée à 550° et soumise au courant gazeux du mélange de gaz sulfureux et d'air. Peu d'anhydride sulfurique sortit du tube. On supprima alors le courant gazeux et la température fut élevée graduellement et, en même temps, on fit passer un courant d'air sec jusqu'à ce qu'il n'y eut plus de dégagement de fumées.

On a constaté alors que la température correspondant au moment où les fumées étaient le plus denses, se trouvait au-dessous de 620° mais nettement au dessus de 600°.

Deux essais consécutifs donnèrent les pourcentages suivants en gaz sulfureux transformé en anhydride sulfurique : 1° 44,9 % ; 2° 57,3. Ce dernier chiffre est le plus haut qu'on ait obtenu avec l'oxyde ferrique. Il indique, en outre qu'au dessous de 600° il se forme principalement du ferri-sulfate, mais qu'un peu au-dessus, ce sel se décompose en $Fe^2O^3 + SO^3$, moins d'anhydride sulfurique étant décomposé en $SO^2 + O$ qu'à 620° C.

On peut cependant affirmer que les conditions pratiques industrielles exigent l'emploi d'une température différant quelque peu de celles que l'on a trouvées au laboratoire. Mais, en somme, cette différence est faible.

E. *Influence des impuretés autres que l'humidité.* — Pour la fabrication indnstrielle de l'anhydride sulfurique la seule source actuelle d'où l'on tire l'oxyde de fer est le grillage des pyrites. Ce résidu est loin d'être pur ; il contient d'autres oxydes métalliques. Les résidus des pyrites d'Aguas Tenidas sont cependant presque purs.

Mais ce cas spécial, mis à part, on peut affirmer que des corps étrangers exercent une action secondaire sur les corps catalysants.

Ces résidus se composent principalement d'oxyde de fer mélangé surtout d'arsenic.

Or, les expériences avec l'amiante platinée ont démontré que ce corps est un des *pires poisons* de la catalyse. Il devenait donc nécessaire d'étudier l'effet des impuretés en général, dont seule la silice représentait l'élément neutre, sur la marche de la réaction.

Série V.— *Résidus de pyrites composés principalement d'oxyde de fer pur.*— Le corps catalysant mis en œuvre dans cette série est celui provenant des pyrites d'Aguas Tenidas.

Il provenait d'une usine de produits chimiques et avait été exposé quelques temps à l'air, ce qui avait eu pour effet de former un hydrate.

Les résultats obtenus avec ces résidus montrent clairement que les cendres de pyrites qui ont subi le contact de l'air sont tout d'abord un médiocre corps catalysant ; mais que par l'usage prolongé on obtient un maximum d'action égal à celui constaté dans les séries précédentes, c'est à dire avec l'oxyde de fer pur.

On peut vraisemblablement supposer que, par un long chauffage, à une augmentation de densité de l'oxyde de fer correspond une augmentation dans l'action catalysante.

Ce n'est pas tout ; l'amélioration de l'effet catalytique dépend de un ou deux autres facteurs et qui sont les suivants : ou bien l'oxyde de fer retient obstinément un peu d'eau d'hydratation, qui agit comme *poison* et l'amélioration constatée consiste précisément dans le départ graduel de cette eau ; ou bien la surface de l'oxyde de fer est rendue peu à peu plus ou moins poreuse par les alternatives de formation et de dissociation du sulfate ferrique.

Pour vérifier ces deux hypothèses les expériences de la série VI furent entreprises.

Série VI. — Des petits morceaux de résidus d'Aguas Tenidas de la grosseur d'un pois furent chauffés lentement avec de l'acide sulfurique concentré jusqu'à parfait départ de l'acide. L'oxyde était recouvert d'une couche de sulfate jaune lorsqu'il était chaud, et blanc après refroidissement.

La masse, placée dans le tube à combustion, fut portée, pendant longtemps, à la température de 600° dans un courant de gaz.

Par suite de la formation de l'oxyde, la couleur devint rouge brique, absolument différente de la couleur initiale, mais identique à celle de l'oxyde artificiel Fe^2O^3 (Série I).

Le pourcentage de SO^2 transformé en SO^3 fut — (1) 27,0 % ; (2) 25, 1 % ; (3) 28,4 % ; (4) 26,1 % ; (5) 24,2 %.

Cette méthode ne donnait que de médiocres résultats.

En mettant en œuvre de l'oxyde, provenant d'une longue calcination du sulfate ferreux, le maximum obtenu fut 28 %.

Si maintenant on considère la grande différence observée entre le pouvoir catalysant de l'oxyde récemment préparé ou de celui qui, bien que fraîchement préparé, a absorbé de l'humidité par exposition à l'air on ne peut l'expliquer qu'en supposant que des traces d'eau sont une des causes les plus nuisibles à l'action catalysante.

F. *Influence de l'arsenic.* — L'arsenic se rencontre dans toutes les pyrites, bien que dans certaines espèces on ne le trouve qu'à l'état de traces.

Les cendres pyritiques en contiennent quelquefois et, à l'usage comme corps catalysant, il arrive qu'il s'accumule à l'état de trioxyde d'arsenic ; de sorte que le pourcentage de ce corps va sans cesse en grandissant. Le brevet 17266 (1898), du *Verein Chemischer Fabriken*, à Mannheim, mentionne que tout l'arsenic échappé des grilles va en s'accumulant dans les premières couches de la masse catalysante et qu'elle ne peut donc exercer aucune influence nuisible sur la marche du procédé.

Nous pouvons cependant démontrer que la présence du trioxyde d'arsenic dans l'oxyde de fer, non seulement n'a pas de mauvais effet sur l'action de contact. mais au contraire produit un effet utile.

Série VII. — Parlons d'abord de la fixation de l'arsenic. Qu'il ne soit pas fixé dans le four à pyrites, cela n'a rien de surprenant.

Dans les parties supérieures du four, où les pyrites arsenicales sont grillées, on trouve seulement un peu d'oxyde de fer et d'ailleurs le courant gazeux emporte le trioxyde arsenical si rapidement, qu'il ne peut y avoir d'absorption.

D'autre part, l'oxyde de fer situé dans les parties basses ne peut être évidemment en contact avec le courant gazeux et la température est trop élevée pour qu'il y ait absorption.

(1) Les résidus des pyrites d'Aguas Tenidas, employés dans les séries V et VI, furent placés dans un tube à combustion dans lequel on avait introduit 1 gramme d'anhydride arsénieux, puis on chauffait dans un lent courant de gaz à 450°. L'absorption fut incomplète ; les vapeurs arsenicales sortaient par l'une des extrémités du tube et une portion de l'arsenic était déposée à l'autre extrémité.

(2) Dans le même tube, un grain d'arsenic fut sublimé par un courant de gaz à 700°. L'absorption fut complète ; la plus grande partie de l'arsenic restait dans l'oxyde placé à la partie avant.

L'analyse de l'oxyde, ainsi traité, a donné : 1° 5 centimètres cubes 3,48 %; 2° 5 centimètres cubes 0,51 %.

L'oxyde de fer, chargé d'arsenic, fut chauffé à 620° dans un courant d'air contenant du gaz sulfureux après quoi les essais furent exécutés en mettant un intervalle de 4 heures entre chacun d'eux. On a obtenu : (3) 41,1 %; (4) 52,7 % de SO^2 transformé en SO^3.

Puis on fit passer de l'air sec sans gaz sulfureux et les produits recueillis comme d'ordinaire jusqu'à cessation des fumées on obtient : (5) 63,5 % ; (6) 59,4 % ; (7) 57,2 % de SO^2 transformé en SO^3. — 0,5 gr. d'anhydride arsénieux fut de nouveau sublimé, comme il vient d'être dit, et les expériences poursuivies à 4 heures d'intervalle à 620°. — On a obtenu : (8) 39,1 % ; (9) 51,4 % ; (10) 48,1 % ; (11) 56,5 % ; (12) 60,7 % ; (13) 62,1 % de SO^2 transformé en SO^3.

Contrairement à notre attente, le maximum (45-47 %) tout d'abord atteint dans les mêmes conditions avait été dépassé après la fixation de l'arsenic. Ces résultats furent de suite vérifiés par une autre série d'expériences.

Série VIII. — Des cendres d'Aguas Tenidas récemment préparées, furent placées dans un tube et on fit passer à 620° un courant gazeux en laissant un intervalle de 4 heures entre chaque essai. On a eu : (1) 22,0 %; (2) 27,4 % ; (3) 38,2 % ; (4) 42,1 % ; (5) 46,4 % ; (6) 46,4 % de SO^2 transformé en SO^3.

Ces résultats corroborent ceux de la série V, c'est-à-dire que l'on constate une augmentation graduelle de l'effet catalytique jusqu'à un maximum de 46,4 %. 1,5 d'anhydride arsénieux fut de nouveau sublimé dans le tube à environ 690°. Pendant la durée du chauffage aucun dégagement d'arsenic ne fut constaté à la sortie du tube ; puis les expériences poursuivies comme ci-dessus donnèrent : (1) 37,0 % ; (2) 26,8 % ; (3) 41,3 % ; (4) 46,1 % ; (5) 42,1 % ; (6) 43,8 % ; (7) 45,4 % de SO^2 transformé en SO^3.

Ces résultats sont évidemment irréguliers, mais on remarquera qu'ils ne s'élèvent jamais au-dessus du maximum obtenu avec l'oxyde de fer exempt d'arsenic ; ceci contredirait les conclusions que l'on peut tirer de la série VII.

L'explication de cette contradiction est donnée par l'analyse de la masse catalysante. Les premiers 5 centimètres cubes contiennent 3,43 % d'arsenic ; 5 centimètres cubes pris dans le milieu donnent seulement 0,39 % et les derniers 5 centimètres cubes ne donnent rien. L'arsenic a donc été absorbé complètement par les couches avant de l'oxyde, ce qui concorde avec la série VII (1), (2) ; mais la couche de ce corps catalysant était trop courte pour affecter le chiffre maximum de transformation avec la vitesse du courant gazeux employé.

Série IX. — Il était donc démontré qu'il est nécessaire de disposer l'arsenic plus uniformément dans le tube. Différents moyens furent employés et une série d'expériences ont été faites avec un oxyde contenant 0,14 % d'arsenic métalloïde. Cette série a donné un maximum de 49 % de SO^2 transformé.

Série X. — Le résultat poursuivi fut obtenu comme il suit : Le mélange d'anhydride arsénieux et de cendres de grillage des pyrites fut chauffé dans un tube scellé pendant 30 secondes à une température de 550°-600° ; un essai préliminaire ayant montré que la température de 450° à 500° n'était pas suffisamment élevée.

Même avec une très forte quantité d'anhydride arsénieux mélangé avec du sulfure d'arsenic on trouvait encore des corps non combinés.

Tout l'ensemble fut chauffé à 650° dans un tube à combustion et avec un courant d'air jusqu'à ce qu'on ne constatât plus l'apparition de fumées d'anhydride arsénieux. Des échantillons furent alors prélevés dans les différentes parties du tube puis analysés. Ils montrèrent un pourcentage d'arsenic variant entre 2,69 et 2,73 ; l'arsenic était donc, dans ce cas, réparti uniformément dans la masse.

Les résultats des expériences sont les suivants : (1) 17,9 %; (2) 28,1 %; (3) 40,4 %; (4) 62,9 % de SO^2 transformé en SO^3.

Le tube à réaction s'étant brisé, l'oxyde fut versé dans un autre tube. Ce court contact du corps catalysant eut pour effet d'abaisser immédiatement la catalyse qui reprit sa marche normale après le passage d'une certaine quantité de gaz secs. On obtint alors : (5) 21,3 % ; (6) 38,7 %; (7) 42,6 % ; (8) 48,2 %; (9) 52,6 % ; (10) 56,8 % ; (11) 59,7 % ; (12) 67,9 %; (13) 62,8 % ; (14) 61,8 % ; (15) 75,8 % : (16) 68,8 % : (17) 74,4 %; (18) 74,9 % de SO^2 transformé en SO^3.

En somme, on eut la preuve que, toutes les circonstances restant les mêmes, l'arsenic a pour effet d'augmenter le pouvoir catalytique de l'oxyde ferrique ; 75 % de SO^2 avaient été transformés en 47 %, c'est-à-dire dans la proportion de 163 : 100.

Des expériences exécutées avec une charge de 30 % d'arsenic, n'ont pas de meilleurs résultats, en sorte qu'on peut établir en principe que 2,75 % d'arsenic suffisent pour atteindre le maximum.

L'explication de ce fait est que l'arséniate de fer agit comme porteur d'oxygène en fournissant ce corps à l'anhydride sulfureux ; un arsénite se forme qui, en se réoxydant, donne de l'arséniate et ainsi de suite.

Série XI. — Cette série d'expériences, qui confirme la série X, fut exécutée avec l'oxyde employé dans la série VI que l'on chargeait avec de l'anhydride arsénieux qu'on sublimait en faisant passer alternativement les gaz par chacun des deux bouts du tube à réaction.

Ce mode opératoire, donne également un oxyde uniformément chargé d'arsenic. La teneur en ce dernier corps variait pour les différentes parties du tube entre 4,54 et 5,26 %.

G. *Influence de l'oxyde de cuivre.* — L'oxyde de cuivre dont il est parlé dans les brevets de la Cie de Mannheim, comme dans plusieurs autres brevets antérieurs, a été considéré comme un agent catalysant.

Il a été rencontré dans plusieurs variétés de pyrites employées à la production de gaz sulfureux. Les résidus de pyrites cuivreuses doivent donc être prises en sérieuse considération. Les expériences suivantes ont été faites avec les cendres des pyrites du Rio-Tinto contenant 3,1 % de Cu.

Série XII. — Les expériences conduites comme ci-dessus ont donné : (1) 18,1 % ; (2) 24,2 % ; (3) 32,9 % ; (4) 46,4 % ; (5) 52,4 % ; (6) 53, 2 % ; (7) 43,0 % de SO^2 changé en SO^3.

Cet abaissement de rendement pour le (7) a été causé par des traces d'eau qui s'étaient introduites accidentellement dans le tube de réaction. — (8) 47,8 % ; (9) 60,9 % ; (10) 67,8 %.

Le résultat du (10) très élevé doit être attribué à une cause fortuite, car le pourcentage s'est de suite abaissé : (11), 62,5 % ; (12) 61,7 % ; (13) 61, 5 %.

Série XIII. — Une quantité suffisante d'anhydride arsénieux fut sublimée dans le tube à une température d'environ 700°, de manière à donner une charge de 5 % puis les expériences furent poursuivies comme d'ordinaire :

(1) 55,5 % ; (2) 48,4 % ; (3) 53,1 % ; (4) 63,1 % ; (5) 65,8 % ; (6) 67,4 % ; (7) 66,7 % de gaz sulfureux transformé en SO^3.

L'arsenic exerce donc encore une influence utile ; elle n'est cependant pas aussi élevée qu'avec les pyrites non cuivreuses. Sur ce point spécial les expériences continuent au laboratoire.

Conclusions.

(1) Le degré de transformation de $SO^2 + O$ en SO^3 n'est pas sensiblement affecté par un changement de dilution (2 à 12 % en volumes) du gaz SO^2. Une plus grande dilution agirait également bien (Voir les observations théoriques de Sacker ci-dessus mentionnées). Au-dessus de 12 % le pourcentage est abaissé ; probablement parce qu'il y a trop peu d'oxygène.

(2) Le mélange des gaz à transformer en anhydride doit être aussi sec que possible. En négligeant cette précaution, non seulement la catalyse tend à s'affaiblir mais, en outre, la masse catalysante doit être traitée pendant longtemps avec des gaz secs avant de retrouver son activité.

(3) Les mêmes résultats sont obtenus lorsqu'on met en œuvre des gaz humides avec l'oxyde de fer (pur ou cuivreux) ou bien si l'oxyde lui-même a été exposé à l'air et par conséquent a absorbé de l'humidité.

C'est seulement après un long traitement avec les gaz à la chaleur rouge (30 heures et plus) que l'oxyde de fer retrouve le maximum de son action catalysante qui s'abaisse à nouveau si l'oxyde après refroidissement est exposé pendant un temps très court au contact de l'air.

(4) Nos recherches au sujet de l'importance qu'on doit attribuer à l'état physique de l'oxyde ne sont pas terminées.

(5) Une addition d'oxyde de cuivre à l'oxyde de fer (pyrites cuivreuses) est favorable à la formation de SO^3.

(6) L'acide arsénieux est complètement retenu par l'oxyde de fer à haute température dont la plus favorable est à 700° Le pouvoir catalysant de l'oxyde de fer, s'il contient 2,75 % d'arsenic (compté en As), s'élève considérablement (60 %) par rapport à l'oxyde pur.

(7) L'oxyde de fer contenant du cuivre montre également une augmentation de l'action catalysante s'il est chargé avec de l'arsenic.

(8) Les meilleures conditions de température pour l'action catalytique de l'oxyde de fer sont entre 600° et 620°.

Au-dessous de 600° l'action est faible. Au-dessus de 620° la catalyse tombe rapidement jusqu'à un point où elle reste stationnaire (750°).

Une élévation de température l'abaisse à nouveau.

Cet abaissement de l'action catalytique correspondant à une élévation de température doit être attribuée à ce fait que le système

$$SO^2 + O \rightleftarrows SO^3$$

tend à rompre l'état d'équilibre.

Le fait qu'il n'existe pas de changement appréciable entre 635° et 750° peut être expliqué en supposant que des réactions intermédiaires interviennent, c'est-à-dire : 1° la formation et la décomposition du ferri-sulfate ; 2° la réduction de Fe^2O^3 et la transformation de ce corps en Fe^3O^4 à des températures *optima* différentes.

ÉCLAIRAGE

La production du cyanogène en partant du gaz de houille

Par **M. W. Feld**

(*Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung*, vol. 45, p. 933).

Il semble être superflu d'appeler l'attention sur la haute importance que présente, pour les usines à gaz et les fours à coke, la production du cyanogène en partant du gaz de houille. Anciennement, la consommation de combinaisons cyanogénées ayant été relativement minime, les usines à gaz méconnaissaient l'importance de cette question, mais depuis une dizaine d'années les choses ont complètement changé de face.

L'introduction du procédé de la cyanuration à la récupération de l'or de minerais pauvres a considérablement augmenté la consommation de combinaisons cyanogénées, et on peut en prévoir avec certitude une consommation de plus en plus forte. Malgré cette consommation plus considérable, malgré, comme conséquence, les demandes plus fortes de produits bruts pour la fabrication des cyanures alcalins, les prix obtenus par les usines à gaz pour leur cyanogène ont constamment baissé. Ce fait est d'autant plus étrange que l'augmentation de la production du cyanogène du gaz de houille n'a pas marché de pair avec l'augmentation de sa consommation. Il en est résulté un manque de cyanogène et cet état de choses eut pour conséquence l'éclosion, dans ces derniers temps, de toute une série de procédés synthétiques pour la préparation des cyanures alcalins, soit qu'on ait eu recours à l'ammoniaque, soit qu'on prît pour point de départ, l'azote de déchets, ou même l'azote de l'air. Le fait est que ces procédés se sont développés si fortement que non seulement ils permettent de couvrir les demandes de plus en plus grandes de cyanure de potassium, mais encore ils ont amené une diminution de prix. Il est donc permis de supposer que la production synthétique du cyanogène constitue une opération lucrative, et on serait tenté de croire que les usines à gaz ne sont pas à même de produire une quantité suffisante de cyanogène pour satisfaire aux besoins de plus en plus croissants. Le tableau ci-dessus montre la production de cyanogène des différentes usines à gaz. Les échantillons ont été prélevés en arrière de la séparation du goudron et en avant des laveurs.

1 mètre cube de gaz contenait en grammes :

	Cyanogène calculé en		
	Acide cyanhydrique	Bleu de Prusse	Cyanure de potassium
Echantillon prélevé dans :			
Une usine allemande, minimum	2,2	3,893	5,296
« « maximum	3,4	6,016	8,185
Dans une usine anglaise	2,35	4,167	5,659
Dans une usine française	2,26	4,000	5,442
Moyenne	2,55	4,5	6,145

Admettant que 1 000 kilogrammes de charbon fournissent, en moyenne, 305 mètres cubes de gaz, la gazéification donne naissance, avec les chiffres moyens ci-dessus comme base, aux quantités suivantes :

1 000 kilogrammes	765 grammes	1 350 grammes	1 842 grammes

Une usine à gaz consommant 50 000 tonnes par an produit donc une quantité de cyanogène correspondant à 9 000 kilogrammes de cyanure de potassium.

Si on estime la consommation mondiale de produits cyanogénés de toute nature, évalués en cyanure de potassium, à 10 000 tonnes par an, cette quantité correspondrait à la gazéification de 6 000 000 de tonnes de charbon par an. Or, la quantité de charbon gazéifié seulement par les grandes usines à gaz d'Europe dépasse notablement ce chiffre.

Mais malgré cette abondance de cyanogène dans le gaz, les procédés synthétiques de préparation du cyanure de potassium sont parvenus à acquérir une très grande importance. Quelle est la cause de ce fait ? Voici la réponse à cette question. Ou bien la récupération du cyanogène du gaz de houille entraîne de très grands frais, ou bien l'état sous lequel le cyanogène est récupéré ne se prête guère à un traitement ultérieur, ou bien enfin les méthodes suivies pour transformer le cyanogène brut dérivé du gaz de houille en cyanure de potassium sont très imparfaites. Comme les frais de récupération du cyanogène brut sont nuls, lorsqu'on a recours à la matière épurante, comme ces frais sont fort minimes, lorsqu'on a recours aux laveurs, il ne reste à considérer que les deux derniers facteurs. Mais ce qui, en tout premier lieu, intéresse les usines à gaz, c'est de savoir sous quelle forme le cyanogène doit être récupéré pour se prêter le plus favorablement à son traitement ultérieur et pour permettre à l'usine à gaz d'obtenir, au point de vue de la fabrication du cyanure de potassium, des bénéfices plus grands que ceux réalisés jusqu'à présent.

C'est cette face de la question qui sera principalement traitée ici.

Il est surprenant de constater que, malgré toute une série de procédés nouveaux, la plupart des usines à gaz se contentent de récupérer le cyanogène des matières épurantes, d'après le procédé ancien ; c'est, en quelque sorte, le hasard qui règle le rendement. Cela est probablement dû à ce que les nouvelles méthodes n'ont pas donné ce qu'on était en droit d'en attendre.

Presque tous les procédés nouveaux, pour récupérer le cyanogène du gaz de houille, sont basés sur la production du cyanogène à l'état de combinaisons cyanoferriques. Ces combinaisons se forment très facilement, elles sont très stables et leur stabilité, à l'état alcalin ou neutre, n'est surpassée que par le cyanure de mercure ; mais elles l'emportent sur ce dernier, au point de vue de la résistance à l'action de l'hydrogène sulfuré et à celle des acides.

On sait depuis longtemps déjà que la formation des combinaisons cyano-ferriques est favorisée par la présence d'alcalis, mais malgré ce fait incontestable, on suivait pendant longtemps uniquement la voie trouvée par hasard et on se contentait de récupérer le cyanogène tel qu'il se produisait dans l'élimination du soufre au moyen d'oxyde ferrique. Ce fut de Vigue (brevet allemand 27297) qui, le premier, avait essayé, en 1884, de perfectionner la récupération du cyanogène, en proposant d'additionner d'alcalis la matière épurante, essentiellement composée d'oxyde ferrique. Cependant, il ne se contentait pas d'ajouter des alcalis ; il croyait pouvoir favoriser encore plus l'absorption par l'addition au mélange absorbant, de substances n'ayant aucune valeur. Tous les essais de de Vigue montrent que cet auteur ignorait complètement le chimisme de l'absorption du cyanogène.

C'est à Knublauch (brevet allemand, 41930) que revient le mérite d'avoir montré, en 1888, la vraie voie à suivre, en proposant de faire absorber le cyanogène, non par des masses solides, mais par des liquides tenant en dissolution ou en suspension des alcalis, de l'ammoniaque ou des terres alcalines et de l'oxyde ferrique. Sur ce principe de Knublauch sont basés tous les procédés ultérieurs, procédés qui ont recours aux combinaisons ferriques en mélange avec les oxydes, les hydrates, les sulfures et les carbonates alcalins ou alcalino-terreux.

Cependant, le procédé de Knublauch ne parvint à s'implanter que par-ci par-là. La cause de cette anormalité était due à l'interprétation fausse des phénomènes qui se manifestent pendant l'absorption.

C'est surtout le mérite de Leybold d'avoir montré dans son ouvrage fondamental « Cyan in der Gasfabrikation », à quoi était due la faible teneur en cyanogène de la matière épurante. Comme conséquence des conclusions tirées par Leybold, la régénération du cyanogène des matiéres épurantes a subi un accroissement tellement fort qu'il n'était guère nécessaire de perfectionner le procédé de Knublauch.

Voici les conclusions essentielles auxquelles est arrivé Leybold.

1. Pour favoriser l'absorption du cyanogène dans la matière épurante et pour enrichir cette matière en bleu, il faut que le gaz traverse les épurateurs très lentement. Les grands épurateurs permettent d'obtenir des produits riches en bleu.

2. Pour augmenter le rendement en bleu des matières épurantes, il faut que les gaz soient, autant que possible, exempts d'ammoniaque, avant de pénétrer dans l'épurateur. Une bonne élimination, par lavage, de l'ammoniaque est la principale condition, pour obtenir un bon rendement en cyanogène.

Il n'est pas rare de constater que, dans les usines mal outillées, les matières épurantes ne permettent d'obtenir que 2 à 4 % de bleu de Prusse et que le rendement en cyanogène est de 40 % à peine. Les usines bien outillées, au contraire, et travaillant d'après les indications de Leybold, arrivent à une teneur de 10-12 % de bleu de Prusse et à un rendement de 75 % de cyanogène. Ce rendement peut être considéré comme amplement suffisant, en ce qui concerne les petites usines, d'autant plus qu'en l'augmentant, on augmenterait, en même temps, et cela hors de toute proportion, les frais de fabrication, c'est-à-dire en augmentant le volume des épurateurs. Cependant, la matière épurante produit la matière cyanogénée brute sous une forme très impropre à la fabrication du cyanure de potassium. D'une part, il faut partir de quantités considérables pour dissoudre de petites quantités de cyanogène brut, d'autre part, les constituants essentiels de la matière épurante, et tout particulièrement sa forte teneur en soufre, compliquent l'opération de la dissolution et rendent plus difficile la préparation de lessives pures. C'est surtout pour les très grandes usines qui, comme certaines usines françaises et anglaises, consomment plus de 1 000 000 de tonnes de charbon, c'est surtout pour ces usines là qu'il est très onéreux de devoir faire dépendre la régénération du cyanogène de celle du soufre. Il reste donc encore à trouver un procédé permettant d'opérer la récupération du cyanogène sans passer par celle du soufre, et cela sous une forme plus favorable et avec une teneur plus grande.

Au point de vue de l'utilisation et de traitements ultérieurs, le plus avantageux serait de régénérer le cyanogène brut à l'état de combinaisons cyano-ferriques solubles. La production du cyanogène, exclusivement sous forme de ferrocyanures alcalins, a été prévue dans le procédé de Knublauch, mais elle n'a pas réussi tout à fait. Dans le cas le plus favorable, on obtient par ce procédé, 80 % de cyanogène à l'état soluble et 20 % à l'état insoluble.

Or, un produit de ce genre, un produit si peu homogène, est, pour le fabricant de cyanure de potassium, plus désavantageux encore qu'un produit entièrement insoluble, parce qu'il nécessite plus de travail. Comme on ignorait jusqu'à présent la vraie cause de la formation du bleu, on a abandonné les tentatives faites en vue de produire du cyanogène entièrement à l'état soluble et on rechercha, à l'heure actuelle, des moyens pour obtenir le cyanogène dans les épurateurs, comme le recommande Knublauch, sous forme de bleu de Prusse aussi riche que possible.

Nous allons passer en revue la cause de la formation du bleu en général, et dans le procédé de Knublauch, en particulier. A ce sujet, il est nécessaire d'examiner de plus près les phénomènes chimiques qui se manifestent pendant l'absorption du cyanogène.

En ce qui concerne la question de la formation du bleu, deux ordres de phénomènes entrent en ligne de compte. Suivant la composition de la matière absorbante, suivant la nature du bleu il y a formation de ferro-cyanure ferrique, le bleu de Prusse proprement dit, ou de ferro-cyanure ferreux, nommé aussi blanc de Berlin, ou d'un mélange des deux. Pendant la régénération de la matière épurante, le ferro-

cyanure ferreux se transforme également peu à peu, grâce à l'oxygène de l'air, en bleu de Prusse. Comme l'a déjà montré Leybold [1], le produit contenu dans la matière épurante et désigné sous le nom bleu de Prusse, est un mélange, en proportions variables, des deux combinaisons en question. Or, on sait que la matière épurante fraîchement préparée n'absorbe le cyanogène que très lentement au début, plus rapidement ensuite et de nouveau lentement, à la fin. Les matières épurantes régénérées, au contraire, absorbent dès le début plus rapidement que les matières épurantes fraîches. Si on se rappelle que la matière épurante fraîche est uniquement composée au début, d'oxyde ferrique, qui est réduit peu à peu par l'hydrogène sulfuré, en oxyde ferreux, pour se transformer finalement en sulfure ferreux, l'explication suivante, bien conforme aux faits acquis, découle tout naturellement. L'oxyde ferrique seul n'absorbe point l'acide cyanhydrique [2], mais l'oxyde ferreux seul absorbe ce corps, avec formation de blanc de Berlin insoluble. Mais lorsque l'oxyde ferrique est en mélange avec l'oxyde ferreux, le premier se comporte vis-à-vis le second comme une base alcaline et nous savons que la présence de cette dernière favorise l'absorption de l'acide cyanhydrique, avec formation de ferrocyanures doubles, il se produit, en d'autres termes, du cyanure ferroso ferrique, le bleu de Prusse proprement dit. D'autre part, le sulfure ferreux seul n'est pas à même, à l'encontre de ce qu'on admet généralement, d'absorber l'acide cyanhydrique.

Si, au contraire, le sulfure ferreux arrive au contact de gaz renfermant de l'oxygène et de l'acide cyanhydrique, il y a, en même temps que dépôt de soufre, absorption de l'acide cyanhydrique, cette absorption étant bien lente, il est vrai. De même, un mélange de sulfure ferreux et d'oxyde ferrique absorbe, également avec dépôt de soufre, l'acide cyanhydrique.

Les réactions qui ont lieu dans l'épurateur peuvent être représentées de la manière suivante [3] :

1) $$Fe(OH)^2 + 2\,HCAz = Fe(CAz)^2 + 2\,H^2O$$

2) $$4\,Fe^2(OH)^6 + 6\,Fe(OH)^2 + 36\,HCAz = 2\,Fe^7(CAz)^{18} + 36\,H^2O$$

3 *a*) $$Fe^2(OH)^6 + FeS = 3\,Fe(OH)^2 + S$$

3 *b*) $$3\,Fe(OH)^2 + 6\,HCAz = 3\,Fe(CAz)^2 + 6\,H^2O$$

4) $$O + FeS + 2\,HCAz = Fe(CAz)^2 + H^2O + S$$

Pendant que la formation du bleu à l'aide d'oxyde ferreux seul ou d'un mélange d'oxyde ferreux constitue un phénomène primaire, l'absorption est un phénomène secondaire, aussitôt qu'il n'y a plus que du sulfure ferreux en présence. C'est à ce fait qu'est dû le ralentissement de l'absorption avant la vidange des épurateurs, et la cause de l'absorption plus active, dès le début, de l'acide cyanhydrique par les matières épurantes régénérées que par les matières fraîches s'explique également par les équations réunies plus haut. Les matières régénérées, en effet, renferment un mélange d'oxydes ferrique et ferreux.

Dans le procédé de Knublauch, consistant à absorber l'acide cyanhydrique par des mélanges d'alcalis ou de terres alcalines et de combinaisons ferriques dans l'eau, la formation du bleu se fait d'une manière analogue. Mais, comme on ignorait le vrai mécanisme de la formation du bleu, on ne s'inquiétait pas d'employer, pour l'absorption, des matières exemptes d'oxyde ferrique. Citons, comme exemple, la modification du procédé de Knublauch par Foulis à Glasgow. Foulis précipite le chlorure ferreux par le carbonate de sodium. Le précipité produit est lavé à l'eau, pour éliminer le chlorure de sodium formé.

5) $$FeCl^2 + Na^2CO^3 + H^2O = Fe(OH)^2.$$

L'hydrate ferreux s'oxyde à l'état d'hydrate ferrique, et pendant la précipitation, et pendant le lavage. L'hydrate ferrique est additionné d'une nouvelle quantité de carbonate de sodium et introduit dans le laveur. Le mélange employé à l'absorption contient donc de l'oxyde ferroso-ferrique, à côté d'un excès de carbonate de sodium. Il est vrai que l'hydrogène sulfuré du gaz réduit une partie de l'hydrate ferrique à l'état d'hydrate ferreux ; cependant l'hydrate ferrique non encore réduit forme immédiatement du bleu. L'absorption a lieu d'après le schéma suivant :

6) $$4\,Fe(OH)^2 + 2\,Fe^2(OH)^6 + 2\,Na^2CO^3 + 24\,HCAz =$$
$$Fe^7(CAz)^{18} + Na^4Fe(CAz)^6 + 2\,CO^2 + 22\,H^2O.$$

Le produit obtenu renferme environ 20 % du cyanogène à l'état insoluble et 80 % sous forme soluble, ce dernier comme ferrocyanure de sodium. Si l'hydrogène sulfuré n'agissait pas comme réduc-

(1) Ouvrage cité, p. 11.

(2) Leybold. — Ouvrage cité, p. 10.

(3) Il va sans dire que les épurateurs renferment de l'hydrate ferrique et du sulfure ferreux, tandis que la présence de l'hydrate ferreux n'est que passagère. On sait que la sulfuration de la masse se fait par le mécanisme suivant :

$$Fe^2(OH)^6 + 3\,H^2S = 2\,FeS + S + 6\,H^2O.$$

Cette réaction peut être décomposée de la manière suivante :

$$Fe^2(OH)^6 + H^2S = Fe^2(OH)^4 + 2\,H^2O + S$$
$$Fe^2(OH)^4 + 2\,H^2S = 2\,FeS + 4\,H^2O.$$

Il est évident que ces deux réactions se manifestent simultanément, de sorte qu'en réalité il y a formation de sulfure ferreux, avec mise en liberté de soufre, par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'hydrate ferrique.

teur, la teneur en bleu de Prusse serait plus forte encore, malgré l'excès de carbonate de sodium. Dès lors, pour empêcher la formation du bleu de Prusse, il est nécessaire d'éliminer complètement l'action oxydante de l'oxygène de l'air, lors de la précipitation de l'hydrate ferreux dans la solution d'oxyde ferrique. Ceci ne peut être obtenu qu'en faisant le mélange du sel ferreux et de l'alcali dans le laveur même, déjà rempli de gaz. On y introduit séparément les deux liquides.

En employant du sulfate ferreux et du carbonate de sodium, il y a formation d'hydrate ferreux exempt d'oxyde ferrique :

7 *a*) $$FeSO^4 + Na^2CO^3 + H^2O = Fe(OH)^2 + Na^2SO^4 + CO^2.$$

En présence d'un excès suffisant de carbonate de sodium, le cyanogène du gaz est absorbé, avec formation de ferrocyanure de sodium soluble. Le bleu de Prusse et d'autres combinaisons cyanogénées insolubles ne peuvent se produire.

7 *b*) $$Fe(OH)^2 + 2\,Na^2CO^3 + 6\,HCAz = Na^4Fe(CAz)^6 + 4\,H^2O + 2\,CO^2$$

Il va sans dire qu'il est indispensable d'introduire dans le laveur, en même temps que le sel de fer, la totalité de l'alcali nécessaire, de peur qu'il n'y ait formation de blanc de Berlin insoluble. Il faut donc maintenir les conditions, déjà indiquées par Knublauch, c'est-à-dire qu'on doit employer, pour 1 molécule de sel ferreux, 3 molécules d'un alcali bivalent (chaux) ou 6 molécules d'un alcali monovalent (soude).

8 *a*) $$FeSO^4 + 3\,Ca(OH)^2 + 6\,HCAz = Ca^2Fe(CAz)^6 + CaSO^4 + 6\,H^2O$$

8 *b*) $$FeSO^4 + 3\,Na^2CO^3 + 6\,HCAz = Na^4Fe(CAz)^6 + Na^2SO^4 + 3\,H^2O + 3\,CO^2$$

8 *c*) $$FeSO^4 + 6\,NaOH + 6\,HCAz = Na^4Fe(CAz)^6 + Na^2SO^4 + 6\,H^2O.$$

Lorsque le sel ferreux est entièrement exempt d'oxyde ferrique, il ne se forme pas la moindre trace de bleu de Prusse. Un essai de laboratoire permet de se rendre compte de la justesse de ce qui vient d'être dit.

Comme laveur, on se sert d'un flacon de Woulff. Après l'avoir rempli d'environ 500 centimètres cubes d'eau, on le fait traverser par le gaz renfermant du cyanogène et on attend jusqu'à ce que tout l'air soit expulsé. Alors, sans interrompre le courant gazeux, on laisse entrer, simultanément, mais par des tubes séparés, d'une part, 800 centimètres cubes d'un liquide contenant 100 grammes de sulfate ferreux ($FeSO^4 + 7H^2O$), d'autre part, 200 centimètres cubes de lait de chaux renfermant 70 grammes de chaux vive (CaO). Si la solution ferreuse n'était pas tout à fait exempte d'oxyde ferrique, on y ajouterait, avant de l'introduire dans le flacon de Woulff, quelques gouttes d'acide sulfurique, plusieurs morceaux de fer blanc et on chaufferait modérément jusqu'à réduction de l'oxyde ferrique.

Un essai fait de cette manière a donné les résultats suivants, la solution de sulfate ferreux ayant contenu une petite quantité d'oxyde.

500 grammes au mélange renfermaient :

5,8 gr. $Ca^2Fe(CAz)^6$ à l'état soluble = 98,76 °/₀ de cyanogène absorbé
0,072 » $Ca^2Fe(CAz)^6$ à l'état de bleu de Prusse = 1,24 °/₀ de cyanogène absorbé

Comme on voit, l'emploi d'un sel ferreux exempt d'oxyde ferrique permet d'éviter la formation du bleu de Prusse, si on prend la précaution de travailler comme on le décrit. Mais l'absorption, dans le laveur, est-elle rapide et complète? S'il est vrai qu'on puisse admettre que l'absorption est plus rapide dans le laveur que dans l'épurateur à oxyde ferrique, il n'en est pas moins vrai qu'on ne doit pas perdre de vue que les gaz traversent le laveur plus rapidement que l'épurateur à surface beaucoup plus considérable. Malgré l'absorption beaucoup plus rapide, il convient donc d'opérer de manière à permettre aux gaz, traversant le laveur, de rester en contact avec le liquide pendant un certain temps.

Bien que l'absorption ait lieu, au début du remplissage de l'appareil absorbeur, suivant les équations réunies sous le n° 8, les conditions se modifient bien vite, dans le laveur. En employant, par exemple, la chaux, comme matière absorbante alcaline, il y a transformation, au bout de peu de temps, sous l'influence de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré de la chaux en carbonate et en sulfhydrate de calcium et de l'oxyde ferreux en sulfure ferreux. Le sulfhydrate de calcium, à son tour, est transformé peu à peu en carbonate. Les phénomènes d'absorption primaires d'après 8 deviennent maintenant secondaires, vers la fin, comme dans l'épurateur.

9 *a*) $$Ca(SH)^2 + 2\,HCAz = Ca(CAz)^2 + 2\,H^2S$$

9 *b*) $$CaCO^3 + 2\,HCAz = Ca(CAz)^2 + CO^2 + H^2O$$

9 *c*) $$3\,Ca(CAz)^2 + FeS + H^2O = Ca^2Fe(CAz)^5 + CaSHOH$$

Comme nous l'avons vu plus haut, le sulfure ferreux seul n'absorbe l'acide cyanhydrique qu'avec le concours de l'oxygène contenu dans le gaz. Il se forme donc d'abord du cyanure de calcium, par l'action de l'acide cyanhydrique sur le sulfure et le carbonate de calcium. C'est surtout la décomposition du carbonate de calcium qui constitue un phénomène à marche très lente, attendu que l'acide carbonique, à son tour, décompose le cyanure de calcium. Le cyanure de calcium, produit de l'une ou de l'autre manière, forme avec le sulfure ferreux, du ferrocyanure de calcium, avec mise en liberté de soufre.

La réaction est un peu plus facile, si, au lieu de prendre la chaux, on a recours à la soude, parce que cette substance, étant dissoute, agit plus facilement. Mais même en employant la chaux, on peut activer l'absorption, pour peu qu'on veille à ce que le liquide de lavage renferme toujours de la chaux non décomposée.

On pourrait y arriver par l'emploi d'un grand excès de chaux. Mais alors, le travail de l'appareil agitateur serait rendu difficile, et, de plus, en introduisant, en une fois, la totalité de la matière absorbante dans le laveur, le grand excès de chaux ne persisterait pas longtemps, parce que la quantité d'acide carbonique est trop considérable pour l'acide cyanhydrique en présence. Dans une usine à gaz, où on traite, de la manière décrite, 50 000 mètres cubes de gaz en 24 heures par la chaux et la solution de fer, on opère de la manière suivante : toutes les 12 heures, on soutire, par la partie antérieure du laveur, la cinquième partie de la lessive, et par la partie postérieure, on introduit le même volume de liquide d'absorption frais.

Malgré que l'excès de chaux représente les deux tiers de la quantité nécessaire, il n'y a absorption, dans l'un des laveurs, que de 75 % de l'acide cyanhydrique contenu dans le gaz. Tandis que les matières absorbantes fraîchement préparées absorbent, au début, très rapidement et très activement, aussi longtemps qu'il y a encore de la chaux non décomposée, l'absorption est très lente, vers la fin, lorsque la chaux est transformée en carbonate de calcium et l'oxyde ferreux en sulfure. Pour obtenir une absorption complète et rapide, il est donc nécessaire d'introduire les matières absorbantes, dans le laveur, lentement et fréquemment. Cette manière de travailler présente encore un avantage, en ce sens que le laveur n'est pas trop chargé de matières insolubles.

Il résulte de toutes ces considérations qu'il faut maintenir les conditions suivantes, pour obtenir du cyanogène brut soluble et exempt de bleu et pour avoir une absorption rapide.

1. Pour obtenir uniquement du cyanogène brut dissous, les matières absorbantes, c'est-à-dire la solution ferreuse et l'alcali (soude, chaux, etc.) doivent être introduites séparément dans le laveur. Le mélange des deux liquides ne doit se faire que dans le laveur même.

2. Pour activer l'absorption, pour la rendre uniforme et à peu près complète, les matières absorbantes doivent être introduites d'une manière uniforme et régulière. L'introduction ne doit pas être faite par grandes quantités à la fois.

Ce qui distingue l'emploi de la chaux et de la soude, de préférence à d'autres matières absorbantes, c'est le fait que ces deux substances ne contribuent pour ainsi dire pas à la formation de sulfures solubles, ce qui fait qu'elles empêchent presque la formation de sulfocyanures, et, d'autre part, les solutions obtenues ne sont pas souillées par la présence de combinaisons sulfurées.

Voici la composition d'un ferrocyanure de calcium obtenu de la manière décrite. La solution obtenue a été évaporée jusqu'à cristallisation, sans avoir été préalablement séparée d'avec la boue.

57,15 %	$Ca^2Fe(CAz)^6 + 11\ H^2O$
0,1 »	CaS
1,1 »	FeS
0,3 »	$Ca(CAzS)^2$

Bien que la chaux, employée comme matière absorbante, présente sur la soude le désavantage d'une absorption lente, on doit néanmoins lui donner la préférence, même au risque d'être obligé d'établir un matériel laveur plus grand. Tandis que, d'autre part, en employant la soude, les sels sodiques formés et l'excès de soude souillent par leur présence la lessive de ferrocyanure, la solution de ferrocyanure de calcium ne renferme pas de sels étrangers et cela surtout lorsqu'on a recours, comme sel ferreux, au sulfate ferreux. Un autre avantage résultant de l'emploi du sel calcique est qu'il peut servir de point de départ à la fabrication de toutes les combinaisons cyanogénées, cyanure de potassium, cyanure de sodium, ferrocyanure de potassium, ferrocyanure de sodium, etc., tandis que le ferrocyanure de sodium ne peut être utilisé qu'à la préparation du ferrocyanure de sodium pur ou à celle du cyanure de sodium. La valeur du sel calcique sera donc, malgré son faible prix de revient, supérieure à celle du sel sodique.

Il se peut que, dans quelques cas isolés, il soit préférable de produire le cyanogène à l'état insoluble plutôt qu'à l'état soluble. Une entente entre l'usine à gaz et le consommateur doit régler cette question, d'autant plus facile à résoudre qu'on peut préparer dans le même laveur, du cyanogène brut soluble et insoluble.

Quoiqu'il en soit, il est important, même en préparant du cyanogène brut insoluble, d'obtenir un produit riche en cyanogène, de composition uniforme et contenant aussi peu que possible de soufre et d'autres impuretés.

Au point de vue de la production de cyanogène brut insoluble exclusivement, on doit observer les mêmes précautions que pour la préparation de cyanogène soluble. Les combinaisons ferreuses utilisées à l'absorption doivent être, autant que possible, exemptes d'oxyde ferrique, ce dernier déterminant une mise en liberté de soufre dans le laveur. Il est donc utile d'introduire séparément, ici aussi, l'alcali nécessaire à la précipitation de l'oxyde ferreux. Dans ce cas, il n'y a point formation d'oxyde ferrique. Il va sans dire qu'on ne doit employer, dans ce cas, que 1 molécule d'une base bivalente (par exemple chaux) pour 1 molécule de sel ferreux. On doit éviter, avec le plus grand soin, tout excès d'alcali, de peur qu'il n'y ait formation de ferrocyanure alcalin soluble, qui, en petites quantités seulement, est presque sans valeur pour l'acheteur.

Mais de quelle manière pourrait-on éviter les pertes de cyanogène qui se produisent, dans le procédé au lavage, à la suite de la formation de combinaisons cyanogénées non utilisables ? On doit considérer deux causes de perte, soit la formation de sulfocyanures et, en second lieu, la formation de carbonyl-ferrocyanure. Ce dernier est, il est vrai, en si minime quantité qu'on peut le négliger.

La perte, au contraire, par formation de sulfocyanures peut s'élever à 60 % et davantage, lorsqu'on n'évite pas les circonstances les plus favorables à la formation de l'acide sulfocyanhydrique.

Les lignes qui vont suivre sont basées sur des essais personnels et sur les remarquables travaux de Leybold.

Les recherches de cet auteur (1) ont été entreprises à la suite de l'observation que les matières épurantes épuisées, relativement riches en ammoniaque, renferment toujours beaucoup de sulfocyanure d'ammonium et peu de bleu de Prusse. Cette observation a été corroborée par un grand nombre d'analyses et il devient évident que les pertes de cyanogène, par formation de sulfocyanures, sont en raison directe de l'ammoniaque en présence, dans l'absorption du cyanogène. Vu l'importance de cette question pour les usines à gaz, il ne sera pas déplacé de reproduire ici les analyses de Leybold.

Pour rendre plus palpable le rapport qui existe entre la teneur en ammoniaque et la formation de sulfocyanures, les teneurs en bleu de Prusse et en sulfocyanure d'ammonium sont exprimées en acide cyanhydrique. La dernière colonne indique les pertes de cyanogène absorbé sous forme de sulfocyanure d'ammonium.

100 grammes de matière épurante contenaient :

	Ammoniaque	Acide cyanhydrique absorbé à l'état de		Acide cyanhydrique transformé en acide sulfocyanhydrique
		Bleu de Prusse	Sulfocyanure d'ammonium	
	Grammes	Grammes	Grammes	%
1	2,86	1,695	2,117	55,5
2	2,84	2,407	3,338	49,0
3	2,82	1,526	2,865	65,0
4	1,66	1,283	1,343	51,0
5	1,01	2,746	2,554	48,0
6	0,41	3,052	0,865	22,0
7	0,38	5,821	0,796	12,0
8	0,37	4,476	0,163	3,5

Toutes ces analyses, même la seconde, prouvent à l'évidence que la perte en cyanogène par formation d'acide sulfocyanhydrique est en raison directe de la présence d'ammoniaque. Pendant qu'une forte teneur en ammoniaque détermine des pertes s'élevant jusqu'à 65 %, une faible teneur même peut avoir pour conséquence, comme le montre le n° 7, une perte allant jusqu'à 12 %. La teneur en bleu de Prusse augmente à mesure que la teneur en ammoniaque diminue.

Mais Leybold ne s'était pas contenté de signaler simplement ce fait. Il a essayé de le confirmer par voie expérimentale. Dans ce but, il a fait trois essais en faisant agir, sur de la matière épurante saturée d'hydrogène sulfuré, un mélange d'hydrogène et d'acide cyanhydrique : *a*) avec de l'ammoniaque pure, *b*) avec du sulfure d'ammonium. Il a opéré le troisième essai *c*) en essayant de neutraliser l'ammoniaque en mélange avec l'hydrogène et l'acide cyanhydrique et cela en imprégnant la matière épurante d'une solution de sulfate ferreux.

Voici les résultats obtenus :

100 grammes de matière épurante contenaient :

	Ammoniaque	Acide cyanhydrique absorbé à l'état de		Acide cyanhydrique transformé en acide sulfocyanhydrique
		Bleu de Prusse	Sulfocyanure d'ammonium	
	Grammes	Grammes	Grammes	%
a	2,05	0,966	1,076	53,0
	2,08	2,010	2,22	52,0
b	0,75	3,04	1,56	33,5
c	0,89	1,876	0,927	33,1

Les deux premiers essais montrent, qu'en présence d'ammoniaque pure, il y a perte de la moitié environ de cyanogène absorbé, par formation d'acide sulfocyanhydrique. Pour le deuxième essai, la perte est d'un tiers environ. On aurait dû s'attendre au phénomène inverse.

Le troisième essai surprend plus encore. Ici, on aurait dû prévoir l'absence totale de l'influence nuisible de l'ammoniaque, puisque cette ammoniaque a été neutralisée par le sulfate ferreux. Mais en réalité la perte, dans ce cas-ci, est aussi élevée que dans le cas du sulfure d'ammonium, elle est, en d'autres termes, d'un tiers environ.

Nous allons essayer d'expliquer le chimisme de la formation de l'acide sulfocyanhydrique.

Tout d'abord, il est nécessaire de rappeler la composition de la matière épurante et celle des gaz qui prennent part aux réactions chimiques se manifestant dans l'épurateur.

Le contenu de l'épurateur est composé d'oxyde ferrique, de sulfure ferreux et de soufre libre. A côté de soufre précipité, peu actif, il y a encore formation, par l'action de l'oxyde ferreux et celle de l'oxygène contenu dans le gaz sur l'hydrogène sulfuré, de soufre libre. Ce dernier se trouve, pour ainsi dire, à l'état naissant, il est à même, en d'autres termes, de prendre part aux réactions chimiques.

(1) Ouvrage cité.

En ce qui concerne les constituants du gaz qu'il y a lieu de prendre en considération, 100 centimètres cubes de gaz renferment à peu près :

350	grammes	d'ammoniaque
200	»	d'acide cyanhydrique
200	»	d'oxygène
2000	»	d'hydrogène sulfuré
2000	»	d'acide carbonique

Il est donc permis d'admettre que l'ammoniaque n'est que faiblement combinée à l'hydrogène sulfuré et à l'acide carbonique, si réellement elle se trouve à l'état de combinaison. On sait avec quelle avidité les combinaisons ammoniacales se dissocient. Ce mélange traverse le laveur avant d'entrer dans l'épurateur. On serait tenté de croire que le sulfocyanure d'ammonium se forme déjà dans le laveur, mais en réalité il n'en est pas ainsi, parce qu'on n'y trouve pas l'agent nécessaire qui préside à la formation de l'acide sulfocyanhydrique, c'est-à-dire le soufre libre et, d'une manière indirecte, les combinaisons de fer qui déterminent la mise en liberté de soufre. L'existence, dans le laveur, d'acide sulfocyanhydrique en quantités relativement si minimes prouve que l'acide cyanhydrique, le sulfure d'ammonium, l'hydrogène sulfuré et l'oxygène ne peuvent agir les uns sur les autres. dans le cas qui nous occupe.

Mais quelle est la manière de se comporter de ce mélange d'ammoniaque, d'acide cyanhydrique, d'hydrogène sulfuré et d'oxygène, lorsqu'il agit sur la matière épurante contenant du soufre ? L'essai *a*) de Leybold, essai fait avec l'ammoniaque pure et l'acide cyanhydrique, permet de donner une réponse à cette question.

Les équations ci-dessous expliquent les phénomènes qui se manifestent dans ces essais :

10 *a*) $$2\,(AzH^4)CAz + FeS = Fe(CAz)^2 + (AzH^4)^2S$$

10 *b*) $$(AzH^4)^2S + S^2 = (AzH^4)^2S^3$$

10 *c*) $$2\,(AzH^4)CAz + (AzH^4)^2S^3 = 2\,AzH^4CAzS + (AzH^4)^2S$$

Tout d'abord, il a formation de cyanure ferreux et de monosulfure d'ammonium, par l'action du cyanure d'ammonium sur le sulfure ferreux. Or, le monosulfure d'ammonium dissout énergiquement le soufre, en se transformant en polysulfure, qui se dédouble, en présence de cyanure d'ammonium, en sulfocyanure et en monosulfure, en abandonnant son excès de soufre à une nouvelle portion de cyanure d'ammonium. Cette réaction secondaire de la formation de l'acide cyanhydrique est extraordinairement favorisée par le grand excès de soufre que renferme la matière épurante. Mais le gaz est exempt d'ammoniaque et nous devons compter avec la présence de sulfure d'ammonium, avant qu'il ne soit fortement dissocié. Or, le sulfure d'ammonium contenu dans le gaz n'est pas à l'état de monosulfure, mais à l'état de sulfhydrate, et, avant que celui-ci puisse prendre part à la formation de sulfocyanure, il faut qu'il passe successivement à l'état de monosulfure et de polysulfure. Tous les facteurs sont réunis pour favoriser ces réactions. Sous l'action de combinaisons ferriques en présence, c'est le sulfhydrate d'ammonium qui commence à se transformer, en premier lieu.

11 *a*) $$2\,AzH^4SH + Fe^2(OH)^6 = 2\,Fe(OH)^2 + (AzH^4)^2S + S + 2\,H^2O$$

11 *b*) $$(AzH^4)^2S = (AzH^4)^2S^2$$

11 *c*) $$(AzH^4)^2S^2 + HCAz = AzH^4CAzS + AzH^4SH$$

Nous voyons donc que, dans ce cas, la formation de sulfocyanure est un phénomène tertiaire. Sous l'action de l'oxyde ferrique, le sulfhydrate d'ammonium est transformé en monosulfure, avec mise en liberté de soufre et production d'oxyde ferreux. Le monosulfure d'ammonium se combine au soufre libre, pour donner naissance à du polysulfure, qui agit sur l'acide cyanhydrique, avec formation de sulfocyanure d'ammonium et régénération de sulfhydrate.

Ici aussi, la présence d'oxyde ferrique peut être considérée comme la cause immédiate de la formation de sulfocyanure, mais il y a encore d'autres facteurs qui interviennent dans cette formation.

L'oxygène que contient le gaz agit sur le sulfure d'ammonium.

12 *a*) $$2\,AzH^4SH + O = (AzH^4)^2S + H^2O + S$$

12 *b*) $$(AzH^4)^2S + S^2 = (AzH^4)^2S^3$$

12 *c*) $$(AzH^4)^2S^3 + 2\,HCAz + O = 2\,AzH^4CAzS + H^2O + S$$

Dans ce cas-ci également, la formation de sulfocyanure est un phénomène tertiaire, mais comme la teneur en oxygène du gaz d'éclairage ne joue qu'un rôle accessoire, les réactions réunies sous le n° 12 ont une importance fort minime, au point de vue de la formation de cyanogène en partant de gaz de houille.

L'explication de la manière dont se comporte la matière épurante additionnée de sulfate ferreux est beaucoup plus difficile, en apparence. Mais il faut se rappeler qu'ici aussi il y a, à côté de la matière absorbante et du sulfate ferreux, encore de l'oxyde ferrique, du sulfure ferreux et du soufre ; qu'il y a aussi, à côté des gaz à absorber, de l'ammoniaque et de l'acide cyanhydrique, encore environ dix fois autant d'hydrogène sulfuré et une certaine quantité d'oxygène. On conçoit que, dans ces conditions, il ne s'agit pas d'une réaction aussi simple comme l'est, par exemple, la neutralisation et la transfiguration de l'ammoniaque à l'état de sulfate d'ammonium et celle de l'acide cyanhydrique à l'état de cyanure ferreux.

L'ammoniaque et l'acide cyanhydrique n'agissent pas seuls sur le mélange d'oxyde ferrique, de sulfate ferreux, de sulfure ferreux et de soufre : l'hydrogène sulfuré, en quantité dix fois aussi considérable, et l'oxygène prennent également et simultanément part à la réaction. Il s'en suit que plusieurs phénomènes différents se manifestent en même temps.

L'oxyde ferrique et l'hydrogène sulfuré donnent naissance à de l'oxyde ferreux et à du soufre libre. Mais, pendant que l'oxygène et l'hydrogène sulfuré n'agissent l'un sur l'autre que très faiblement, avant leur entrée dans l'épurateur, dans un état de dilution relativement grand, leur activité est bien considérable, aussitôt qu'il y a des combinaisons ferreuses en présence. Il est probable qu'il y a formation intermédiaire de sulfure ferreux et de sulfate ferrique, qui agissent alors l'un sur l'autre, avec mise en liberté de soufre et régénération du sulfate ferreux.

13 *a*) $$3\,FeSO^4 + O + H^2S = Fe^2(SO^4)^3 + FeS + H^2O$$

13 *b*) $$Fe^2(SO^4)^3 + FeS = 3\,FeSO^4 + S$$

13 *c*) $$3\,FeSO^4 + O + H^2S = 3\,FeSO^4 + H^2O + S$$

Dans tous les cas, il y a mise en liberté de soufre, lorsque le mélange d'hydrogène sulfuré et d'oxygène se trouve en présence de combinaisons ferreuses. Mais comme l'ammoniaque se trouve dans le gaz, en majeure partie, sous forme de sulfhydrate et de carbonate d'ammonium, et, en petite quantité seulement, à l'état de cyanure d'ammonium, la majeure partie du sulfate ferreux est très vite transformée en sulfure ferreux, avec production de sulfate d'ammonium.

(14) $$2\,AzH^4SH + FeSO^4 = (AzH^4)^2SO^4 + FeS + H^2S.$$

Or, le sulfure ferreux ne pouvant, comme nous l'avons vu plus haut, absorber l'acide cyanhydrique, le mélange de sulfure d'ammonium et d'acide cyanhydrique agit ici aussi, comme dans le cas du n° 10, sur le sulfure ferreux.

Il y a formation secondaire de cyanure ferreux et de monosulfure d'ammonium et formation tertiaire de sulfocyanure d'ammonium, grâce au soufre mis en liberté par l'action de l'oxyde ferrique et de l'oxygène sur l'hydrogène sulfuré.

Le fait, en apparence si surprenant, de constater que les pertes en cyanogène, par formation de sulfocyanure, sont identiques pour les essais *b* et *c*, faits dans des conditions si différentes, s'explique ainsi sans peine. Dans les deux cas, la formation de sulfocyanure est le même phénomène tertiaire.

Il est vrai que, dans le dernier cas, la formation de sulfocyanure sera moindre, si on fait absorber l'ammoniaque et l'acide cyanhydrique par des matières exemptes d'oxyde ferrique et, partant, de soufre libre. Il n'y aura alors qu'une quantité de sulfocyanure correspondant à la teneur en oxygène du gaz. Il en résulte que la formation de sufocyanure sera plus forte avec les gaz des fours à coke qu'avec le gaz d'éclairage.

Comme on voit, ces explications correspondent tout naturellement aux faits admis par les analyses et les expériences de Leybold. Mais elles permettent aussi de se rendre compte de ce que, fait bien connu dans la pratique, il ne se forme qu'une si petite quantité de sulfocyanure dans les laveurs. Car ces petites quantités ne se produisent que grâce aux appareils en fer, appareils qui, traversés par des gaz riches en oxygène et en acide sulfhydrique, ne sont jamais dépourvus de petites quantités de sulfure ferreux et de soufre libre.

Dès lors, pour obtenir un fort rendement en cyanogène, il est éminemment important d'ajouter les combinaisons de fer nécessaires à la formation de cyanogène, après l'élimination de l'ammoniaque, et nullement avant ou pendant le lavage, et cela surtout lorsque les gaz renferment de l'oxygène. Une fois l'ammoniaque éliminée, la teneur en oxygène de gaz n'exerce aucune influence désavantageuse sur le rendement en cyanogène. Mais aussi longtemps qu'il y a de l'ammoniaque, pendant l'opération de l'absorption de l'acide cyanhydrique par les combinaisons de fer, les pertes en cyanogène, par suite de la formation de sulfocyanure, sont directement proportionnelles à la teneur en oxygène du gaz.

En résumé donc, voici les conditions essentielles, au point de vue de la production en cyanogène.

1. Pour obtenir un fort rendement en cyanogène, il faut tout d'abord débarrasser le gaz d'ammoniaque aussi complètement que possible.

2. Pour produire du cyanogène à forte teneur, le lavage est plus avantageux que l'absorption dans l'épurateur.

3. Pour produire exclusivement des combinaisons ferro-cyanogénées solubles, il faut avoir recours à des sels ferreux exempts d'oxyde ferriques, sels qu'il faut mélanger avec au moins trois équivalents d'alcali. Le mélange ne doit être opéré que dans le laveur même, de peur que l'oxyde ferreux précipité ne s'oxyde et ne favorise ainsi la formation de bleu de Prusse.

4. Pour obtenir exclusivement des combinaisons ferro-cyanogénées insolubles, on ne prendra que 1 équivalent d'alcali pour 1 équivalent de sel ferreux. Ici aussi, le mélange doit être fait dans le laveur même Il faut empêcher, autant que possible, la formation d'oxyde ferrique, parce que cette combinaison ralentit l'absorption du cyanogène et que le produit obtenu est souillé par la présence du soufre libre.

5. Pour activer l'absorption de l'acide cyanhydrique dans le laveur, il ne faut pas introduire les matières absorbantes en une fois, mais peu à peu.

Sur la température la plus favorable pour la préparation du gaz d'huile, employé, en mélange avec l'acétylène, à l'état comprimé

Par **M. W. Hempel**

(*Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses*, 1903, p. 39).

Bien que, depuis longtemps déjà, la fabrication du gaz d'huile ait acquis un développement assez considérable, nous manquons complètement de données certaines sur la température la plus favorable à cette fabrication.

On sait qu'aux hautes températures le rendement en gaz est plus grand, mais on sait aussi que le gaz, obtenu à de très hautes températures, est de qualité inférieure, au point de vue du pouvoir éclairant.

La question est surtout compliquée dans l'éclairage des voitures de chemins de fer au moyen de gaz d'huile employé, en mélange avec 25 % d'acétylène, à l'état comprimé. Or, par le fait de la compression, une partie des vapeurs contenues dans le gaz se condense et se sépare sous forme d'huile.

Dans ces conditions, l'auteur de la présente notice a fait des recherches, au point de vue de la température la plus favorable pour la décomposition des huiles. L'administration des chemins de fer de Saxe a mis à sa disposition son installation pour la production du gaz d'huile sous pression, tel qu'on l'emploie à l'éclairage des voitures de chemin de fer.

Les cornues en usage sont construites en acier au creuset de Krupp, suivant les indications de Drescher. Pour mesurer la température, on a pratiqué un trou, à travers le couvercle antérieur au milieu de la pièce de fermeture, et dans ce trou on a introduit un tube en fer. Celui-ci portait, soudé à sa partie inférieure, un tube en porcelaine destiné à recevoir un thermo-élément du pyromètre de Le Chatelier. La partie essentielle de l'élément pouvait, de cette manière, être placée presque exactement au milieu de la cornue, de sorte qu'on était à même d'enregistrer la température moyenne de toute la cornue. De plus, on a ménagé une place pour les mesures photométriques.

Le premier essai a été fait le 9 septembre 1902.

L'huile à gaz a été pesée et son entrée a été réglée.

La température interne de la cornue a été déterminée à l'aide d'un pyromètre de Le Chatelier étalonné par la physikalisch-technische Reichsanstalt. La détermination de la température externe a été faite au moyen d'un spectro-pyromètre de Hempel.

Essai I

Température du foyer	1000-1025°
Température interne	740°

En 1 heure 1/2, 16,68 kilogrammes d'huile ont été gazéifiés et ont produit 8,7 mètres cubes de gaz.

100 kilogrammes d'huile produiraient donc 52,15 mètres cubes de gaz.

La production par heure était de 6 mètres cubes par cornue.

Le pouvoir éclairant du gaz sortant d'un bec à gaz d'huile ordinaire, mais, neuf était de 9,4 bougies Hefner.

Un échantillon moyen de gaz contenait :

5,94 %	de vapeurs.
0,00 »	d'acide carbonique.
25,60 »	d'hydrocarbures lourds absorbables par l'acide sulfurique fumant.
3,20 »	d'oxyde de carbone.
60,50 »	de gaz de marais.
4,40 »	d'hydrogène.

Le pouvoir calorifique était de 13548 calories.

Malheureusement, par une circonstance fortuite quelconque, il y avait, pendant la prise d'échantillon, rentrée d'une petite quantité d'air, ce qui fait que les chiffres consignés ci-dessus ne pas réellement les chiffres fournis par l'analyse, mais des chiffres calculés, après déduction de l'air. 164 mètres cubes de ce gaz comprimés avec 41 mètres cubes d'acétylène, sous une pression de 10 kilogrammes par centimètre carré, ont fourni 25 kilogrammes de gaz composé de 3,38 kilogrammes d'eau et de 21,62 kilogrammes d'huile.

La distillation fractionnée, opérée avec emploi d'un appareil à colonne long de 1,5 mètre et rempli de morceaux de verre, a donné les résultats suivants :

0,5 % bouillant entre	21 et 30°
0,5 » » »	30 et 40°
0,3 » » »	40 et 50°
1,3 » » »	50 et 77°
24,8 » » »	77 et 80°
23,5 » » »	80 et 82°
13,0 » » »	82 et 95°
9,0 » » »	95 et 104°
6,0 » » »	104 et 110°
5,0 » » »	110 et 120°
6,0 » » »	120 et 127°
3,2 » » »	127 et 136°
2,4 » » »	136 et 150°
4,0 »	Résidus
0,5 »	Perte

Le mélange de 75 °/₀ de gaz d'huile ayant un pouvoir éclairant de 10 bougies Hefner et de 25 °/₀ d'acétylène avait, avant la compression, un pouvoir éclairant de 15,9 bougies Hefner, et de 13,3 bougies, après la compression. Or, le gaz produit pour l'essai n'accusait que 9,4 bougies, et la cause de ce fait est due à ce qu'il a été employé pour la compression une quantité beaucoup plus forte que celle qui a pu être produite pendant l'essai.

Essai II. — 10 septembre 1902

Température du foyer	950°
Température interne de la cornue	900°

La gazéification de 14,58 kilogrammes d'huile a produit 10,13 mètres cubes de gaz.
100 kilogrammes d'huile produiraient donc 69,47 mètres cubes de gaz.
La production par heure a été de 7,4 mètres cubes de gaz par cornue.
Le gaz avait un pouvoir éclairant de 6,9 bougies Hefner.
L'essai, commencé à 9 heures du matin, a été terminé à 10 h. 20.
Un échantillon moyen du gaz a donné les résultats suivants.
Ici aussi, l'échantillon de gaz prélevé a été souillé par la rentrée d'un peu d'air, et les résultats analytiques ont été calculés sur gaz exempt d'air.

0,47 °/₀	vapeurs	2,4 °/₀	oxyde de carbone
0,0 »	acide carbonique	52,8 »	gaz des marais
5,2 »	hydrocarbures lourds	39,1 »	hydrogène

Pouvoir calorifique — 7 790 calories.

Essai III. — 10 septembre 1902. Commencé à 10 h. 50

Température du foyer	1000-1030°
Température de la cornue	970°

13,78 kilogrammes d'huile ont produit 11,6 mètres cubes de gaz.
100 kilogrammes d'huile produiraient donc 84,1 mètres cubes de gaz.
La production par heure était de 8,2 mètres cubes de gaz par cornue.
Le gaz avait un pouvoir éclairant de 5,1 bougies Hefner.
Les échantillons de gaz prélevés renfermaient un peu d'air.
L'analyse du gaz, supposé privé d'air, a donné les résultats suivants :

0,9 °/₀	vapeurs	3,1 °/₀	oxyde de carbone
0,45 »	acide carbonique	44,5 »	gaz des marais
2,25 »	hydrocarbures lourds	48,8 »	hydrogène

Le pouvoir calorifique était de 7483 bougies.

Avec 4 cornues, on a obtenu, en 3 heures, en maintenant la température à environ 970°, 137 mètres cubes de gaz, soit 11,4 mètres cubes par heure et par cornue.

Le gaz avait un pouvoir éclairant de 5,5 bougies Hefner.

100 kilogrammes d'huile ont fourni 71 mètres cubes de gaz, tandis que la distillation faite antérieurement à 740° n'avait permis de produire que 50 mètres cubes de gaz.

55,6 mètres cubes de ce gaz de 5,5 bougies, comprimés, avec 13,9 mètres cubes d'acétylène, sous une pression de 10 kilogrammes par centimètre carré, ont donné lieu à une séparation de 1,67 kilogrammes d'eau et 5,83 kilogrammes d'huile.

Le mélange composé de 75 °/₀ de gaz d'huile à 5,5 bougies et de 25 °/₀ d'acétylène avait, avant la compression, un pouvoir éclairant de 14,5 bougies Hefner, et de 13,5-13,2 bougies, après la compression.

L'huile mise en liberté par la compression a donné, à la distillation fractionnée, les valeurs suivantes :

0,3 °/₀ à 20-50°	11,0 °/₀ à 90-100°	2,2 °/₀ à 140-150°
2,2 » à 50-75°	9,5 » à 100-110°	5,0 » Résidu
16,5 » à 75-80°	4,0 » à 110-120°	0,7 » Perte
26,5 » à 80-85°	6,3 » à 120-130°	
12,0 » à 85-90°	3,8 » à 130-140°	

L'huile employée avait une densité de 0,894, sa teneur en créosote était de 1 1/2 °/₀, et elle commançait à entrer en ébullition à 238°. Soumise à la distillation fractionnée, elle laissait passer

7 °/₀ à 250°
32 » à 275°
60 » à 300°

Les essais décrits montrent que la température la plus favorable est d'environ 970°, lorsqu'il s'agit de produire du gaz d'huile devant être mélangé avec l'acétylène et comprimé. A cette température, on obtient des rendements d'environ 60 °/₀ supérieurs et le gaz, mélangé avec l'acétylène et comprimé, a un pouvoir éclairant identique à celui du gaz produit à des températures moins élevées. Comme la production, par heure, de chaque cornue, augmente de 36,6 °/₀ environ, l'usure des cornues, déterminée par les températures élevées, est largement compensée par les rendements plus forts.

SUCRE ET FERMENTATION

Sur l'action des enzymes

Par **M. Adr. Brown.**

(*Journ. of Chem. Society*, 1902, p. 373.)

Dans un travail sur l'énergie fermentative de la levure (*Trans.*, 1892), j'ai montré que la fermentation se différenciait réellement de l'action enzymatique. Un poids donné de levure détruit une quantité sensiblement constante de sucre, par unité de temps, dans les solutions de diverses concentrations et la vitesse de fermentation peut être représentée par une ligne droite.

On admet, au contraire, en général, qu'une quantité donnée d'enzyme attaque, par unité de temps, une proportion constante de la substance à transformer et que la vitesse de réaction est représentée par une courbe logarithmique.

A l'époque de ce premier travail, on considérait la fermentation comme un phénomène biologique, inséparable de la levure, tandis que maintenant, Bachaer a montré que, là aussi, il s'agissait d'une action enzymatique.

Il faut donc admettre, ou bien que mes essais de 1892 sont erronés, ou bien que la zymase se compose d'une façon différente des autres enzymes. Pour décider la question, j'ai procédé aux recherches suivantes :

Vitesse de la fermentation. — Les nombres que j'ai obtenus, dans de nouvelles séries, sont tout à fait identiques à ceux de 1902 et conduisent aux mêmes conclusions ; il faut donc en déduire que la fermentation alcoolique ne suit pas la loi logarithmique : j'ai alors cherché si les actions enzymatiques obéissent réellement à cette loi.

Vitesse de l'action enzymatique. — O'Sullivan et Tompson (*Trans.*, 1890, p. 865) ont étudié cette vitesse par l'invertase, et constaté un parallélisme complet entre la courbe construite d'après le rapport de la quantité de sucre inverti, à intervalles déterminés, et la courbe tracée en admettant la loi logarithmique. F. O'Sullivan a retrouvé la même loi pour l'inversion par la cellule vivante que par l'invertase isolée.

Comme la fermentation, phénomène enzymatique, ne suit pas la loi de O'Sullivan, j'ai repris les essais, en employant une autre méthode de préparation de l'invertase. O'Sullivan et Tompson avaient précipité, par l'alcool, le liquide résultant de l'auto-digestion de la levure et cette matière n'agissait qu'en présence d'une trace d'acide sulfurique. Cette trace variait d'une expérience à l'autre.

J'ai simplement broyé avec de l'eau de la levure séchée et le liquide ainsi préparé était actif sans aucune addition d'acide.

J'ai fait agir cette invertase sur une solution de saccharose et j'ai suivi au polarimètre la marche du phénomène, en employant le facteur K de la formule :

$$K = 1/m \log \frac{1}{1 - x}.$$

La solution à 9,48 % saccharose, reçoit 26 centimètres cubes de la solution d'invertase par 500 centimètres cubes et on opère à 30° :

TABLEAU I

Temps en minutes	Sucre inverti x	Valeur de K
30	0,265	0,00445
64	0,509	0,00483
120	0,794	0,00571
240	0,983	0,00737
300	1,003	—

S'il s'agissait d'une action suivant la loi de proportionnalité, K devrait être constant, tandis qu'ici, il subit des variations jusqu'à 70 % de sa valeur initiale.

Nous donnons ci-dessous, dans le tableau II, une série à l'invertase et, dans le tableau III, une série d'inversion aux acides, cette dernière obéissant à la loi de proportionnalité.

TABLEAU II

Temps en minutes	Sucre inverti x	Valeur de K
30	0,130	0,00201
64	0,256	0,00201
120	0,454	0,00219
180	0,619	0,00232
240	0,738	0,00242
300	0,831	0,00257
360	0,890	0,00265
420	0,935	0,00283
480	0,961	0,00293
540	0,983	0,00327
581	0,990	0,00344

TABLEAU III

Temps en minutes	Sucre inverti x	Valeur de K
30	0,165	0,00261
61	0,317	0,00271
90	0,433	0,00274
120	0,532	0,00275
150	0,617	0,00278
180	0,688	0,00281
243	0,785	0,00275
302	0,856	0,00279
362	0,902	0,00278
Moyenne		0,00275

La marche de la réaction n'est donc pas la même avec les acides et avec l'invertase ; avec les acides les valeurs de K sont sensiblement constantes.

Henry (C. R., 1901, t. CXXXIII, p. 891) a indiqué comme formule représentative de l'action de l'invertase :

$$2\,K_1 = 1/m \log \frac{1+x}{1-x}.$$

Si l'on calcule d'après cette formule la valeur de $2\,K_1$ pour le tableau II, on trouve :

Temps en minutes	Sucre inverti x	Valeur de : $2\,K_1 = 1/m \log \frac{1+x}{1-x}$
30	0,130	0,00376
64	0,265	0,00355
120	0,454	0,00356
180	0,659	0,00340
240	0,738	0,00343
300	0,831	0,00353
360	0,890	0,00343
420	0,935	0,00351
480	0,961	0,00354
540	0,983	0,00383
581	0,990	0,00395

Notre expérience répond bien comme vitesse d'inversion à la loi de Henry, mais non à la loi des masses.

Nous devons donc en conclure que l'invertase ne suit pas cette loi de la proportionnalité. Sans aller plus loin, j'essaie l'action de quantités égales d'invertase sur des poids variables de sucre, le volume restant le même. C'est donc la quantité de sucre seule qui varie et, si la loi de proportionnalité était obéie, on devrait trouver que, par minute, l'invertase porte sur une fraction constante du sucre.

Dans le tableau IV, on a les résultats obtenus avec 1 centimètre cube d'invertase à 28° sur 100 centimètres cubes de diverses solutions sucrées pendant le même temps.

TABLEAU IV

Numéros	Sucre en gramme % c. c.	Sucre inverti en 1 heure	Poids du sucre total inverti	Valeur de K : $K = 1/m \log \frac{1}{1-x}$
1	4,89	1,230	0,252	0,00210
2	9,85	1,355	0,138	0,00107
3	19,91	1,355	0,068	0,00051
4	29,96	1,235	0,041	0,00031
5	40,02	1,076	0,027	0,00020

Le poids de sucre inverti est donc presque constant, mais la proportion est très variable et diminue quand la concentration augmente. Ce tableau IV indique pour l'inversion une marche analogue à celle de la fermentation, mais ne suivant pas la loi des masses.

Dans la fermentation, un poids donné de levure détruit, par unité de temps, un poids sensiblement constant de sucre, quelle que soit la concentration, et il en est de même pour l'invertase. Nous n'avons donc plus aucune contradiction entre le mode d'action de la zymase et de l'invertase, et la vitesse de réaction est représentée sensiblement par une droite. Mais si l'on étudie l'inversion d'une solution sucrée donnée, on trouve non plus une droite mais une courbe, c'est-à-dire que la quantité de sucre invertie par unité de temps diminue. La courbe est moins prononcée que celle répondant à la loi de proportionnalité, mais cependant, il est impossible de la confondre avec une ligne droite.

Ceci peut avoir deux causes : 1° affaiblissement de l'enzyme ou 2° influence des produits d'inversion.

Comme une petite quantité d'enzyme peut invertir une grande quantité de sucre, il paraît invrai-

semblable qu'il s'agisse d'un affaiblissement de l'enzyme et c'est aussi ce qui a été démontré par Henry. Il convient donc d'étudier surtout l'influence des produits d'inversion.

Influence des produits d'inversion sur la vitesse d'inversion. — On a opéré avec une quantité donnée d'invertase agissant pendant peu de temps sur un volume constant de solution, renfermant la même dose de saccharose mais des quantités variables de sucre inverti — ce dernier étant obtenu par inversion totale de solutions concentrées de saccharose. L'enzyme était ensuite détruit par chauffage à 90°.

Le tableau V montre l'action de 1 centimètre cube d'invertase pendant 80 minutes à 30° sur 100 centimètres cubes de solution à 4,06 gr. de saccharose pour 100 centimètres cubes.

TABLEAU V

Numéros	Inverti ajouté °/₀ c. c.	Sucre inverti par l'enzyme
1	0,00	2,27
2	1,47	2,21
3	5,39	1,99
4	11,38	1,66
5	17,87	7,25

Si l'inverti n'avait pas d'influence, on devrait trouver toujours le même poids de saccharose dédoublé par l'enzyme, tandis que cette quantité diminue à mesure que le poids d'inverti ajouté augmente, et quand celle-ci a atteint 17,87 gr. °/₀ centimètres cubes, l'inversion est réduite d'à peu près moitié.

L'influence des produits d'inversion existe donc, mais on peut se demander s'il ne s'agit pas simplement d'un accroissement de viscosité. J'ai donc répété l'essai précédent, mais en remplaçant l'inverti par du lactose non attaqué par l'invertase et sans influence sur elle.

Le tableau VI répond à l'action de 1 centimètre cube, sur 100 centimètres cubes de solution à 7 °/₀ de saccharose pendant 60 minutes à 28°, avec addition de doses croissantes de lactose.

TABLEAU VI

Numéros	Lactose ajouté °/₀ c. c.	Sucre inverti par l'enzyme
1	0,0	2,072
2	5,0	2,052
3	10,0	2,052
4	20,0	1,893

L'influence de la viscosité est donc négligeable.

La vitesse de réaction est donc très modifiée par les produits d'inversion.

Fonction invertive de la cellule de levure vivante. — O'Sullivan, dans ses recherches sur la cellule vivante, a trouvé aussi des valeurs constantes de k, mais il n'a pas remarqué que ces valeurs n'étaient pas les mêmes quand on opérait avec des solutions sucrées de concentration différente et que le poids de sucre inverti dans le même temps était, au contraire, à peu près toujours le même.

Si nous reprenons les essais de O'Sullivan effectués dans des conditions identiques, sauf la concention en saccharose qui était variable, nous trouvons :

TABLEAU VII

Sucre °/₀ c. c.	Temps	Proportion x de sucre inverti	Valeur de $K = 1/m \log \frac{1}{1-x}$
5	30′	0,1636	0,0025
	60′	0,3164	0,0027
	120′	0,5442	0,0028
10	30′	0,1042	0,0016
	60′	0,1544	0,0012
	120′	0,2780	0,0012
20	30′	0,0627	0,0009
	60′	0,0850	0,0006
	120′	0,1467	0,0006
30	30′	0,0366	0,0005
	60′	0,0495	0,0003
	120′	0,0862	0,0003

La proportion invertie diminue donc quand la concentration s'élève et il en est de même pour la valeur de K, bien que ce facteur soit à peu près constant pour une concentration donnée.

Il en résulte que le poids de sucre inverti reste à peu près le même, comme nous l'avons constaté pour la fermentation.

Temps et transformation moléculaire. — Nous avons montré que l'invertase, tout comme la zymase, ne suit pas la loi de proportionnalité, mais ceci soulève une autre question : en effet, il paraît impossible, dans l'état actuel de nos connaissances, qu'un phénomène enzymatique soit indépendant de la masse, il faut donc penser que l'influence de la masse, pendant la réaction, est limitée ou dissimulée par d'autres influences, et il semble que des complexes de modifications moléculaires jouent un rôle.

Dans l'inversion du sucre par les acides ou dans l'hydrolyse de l'acétate de méthyle par l'acide chlorhydrique, la loi de proportionnalité est suivie (Ostwald). Dans ce cas, la transformation se fait si rapidement que le facteur temps est entièrement éliminé. Au contraire, dans des phénomènes enzymatiques,

il faut un laps de temps considérable pour arriver à une transformation complète. On est donc conduit à admettre que dans l'inversion du saccharose par l'invertase il se forme d'abord une combinaison intermédiaire ; O'Sullivan et Tompson ont montré que l'invertase résiste, en présence de saccharose, à des températures qui la détruisent en solutions aqueuses étendues. Wurtz (*C. R.*, 1880, p. 787) a indiqué une combinaison insoluble de papaïne et de fibrine et la théorie de Fischer sur la configuration des enzymes conduit à admettre de telles combinaisons avec l'enzyme et la matière à transformer.

On peut supposer qu'une molécule d'enzyme se combine à 1 molécule de substance à transformer et que cette combinaison est stable pendant un court laps de temps. Si ce laps de temps représente 1/100 de l'unité de temps, la molécule d'enzyme considérée peut produire, par unité de temps, 100 changements moléculaires, mais pas davantage. Il est possible aussi que le nombre des rencontres entre les molécules actives et celles de la substance, soit dans un certain rapport avec le nombre des transformations moléculaires par unité de temps. Si le nombre des rencontres est de 20 et qu'il y ait 20 changements moléculaires, tandis que pour 40 rencontres il se produira 40 changements moléculaires, le nombre des rencontres dépend du nombre de molécules présentes, de sorte que la réaction suit la loi de proportionnalité.

Si le nombre des molécules de substances à transformer augmente, de telle sorte qu'il puisse se produire plus de 100 rencontres par unité de temps, il n'y aura cependant que 100 molécules transformées, d'après notre hypothèse. Alors une quantité donnée d'enzyme, agissant sur des poids croissants de matière, décomposera toujours à peu près le même poids de celle-ci.

Nous avons ainsi une interprétation de l'anomalie apparente, indiquée pour l'invertase, soit isolée, soit dans la levure vivante.

Dans les essais rapportés, tableau IV, le poids de sucre inverti était sensiblement constant, tandis que la concentration variait de 4 à 40 $^0/_0$. Dans cette série, le nombre des rencontres de molécules dépassait celui des changements moléculaires possibles. Il faut donc opérer avec des solutions assez étendues pour que les rencontres entre les molécules de saccharose et un nombre donné de molécules d'enzyme restent en dessous du nombre possible de transformations et, si l'hypothèse précédente est faite, on doit observer, dans de telles conditions, la loi de proportionnalité.

Le tableau VIII donne la vitesse d'inversion de 1 centimètre cube d'invertase dans 100 centimètres cubes de solution sucrée à 31° pendant 60 minutes.

Numéros	Saccharose $^0/_0$ c. c.	Sucre inverti	Valeur de $K = 1/m \log \frac{1}{1-x}$
1.	2,0	0,308	0,00132
2.	1,0	0,249	0,00219
3.	0,5	0,129	0,00239
4.	0,25	0,060	0,00228

La concentration de 2 $^0/_0$ est déjà un peu trop forte, tandis que dans les trois autres essais, les poids de sucre inverti ne sont pas constants, et on retrouve la proportionnalité de la concentration, K étant lui-même constant.

La loi de proportionnalité subsiste donc en solution très étendue et la durée de combinaison entre l'enzyme et la matière à transformer est un facteur très important. J'ai retrouvé que la fermentation se comporte comme l'inversion et Kastle et Lœwenhart (*Am. chem. trans.*, 1900, p. 491) ont indiqué la même marche pour la lipase. Il est donc vraisemblable que tous les enzymes se conduisent de même et que leur action dépend de la durée de la combinaison formée entre eux et la matière à transformer. Cette combinaison n'a pas encore été isolée mais son existence est très vraisemblable.

Sur les eaux amino-ammoniées obtenues par distillation des lessives résiduelles de sucraterie.

Par **M. Andrlik.**

(*Zuck. Ind. in Böhmen*, XXVII, 1).

Les eaux ammoniacales, obtenues par la distillation de vinasses de mélasse ou de résidus analogues, ont été étudiées d'abord par Vincent qui a installé à Courrières l'utilisation des produits de distillation des vinasses de mélasse.

D'après les travaux de Vincent, on retire de 100 grammes de mélasse, après fermentation, concentration et distillation, environ 25 litres d'un liquide alcalin, jaunâtre à 5°B. par 100 kilogrammes de mélasse. On obtient finalement, par neutralisation de ce liquide à l'acide sulfurique. 2 kilogrammes de sulfate d'ammoniaque et 1,87 kil. de lessive sirupeuse, à 36°Bé, renfermant 8-9 $^0/_0$ azote sous forme de sulfates, principalement de triméthylamine.

L'utilisation des eaux ammoniacales a été réalisée par Vincent, en traitant le chlorhydrate des bases ammoniées, à 260°, puis 320° en vase clos, et on obtenait d'une part, du chlorure de méthyle, de l'autre une solution de chlorhydrates d'ammoniaque et de divers amines. Par enrichissements successifs, on arrivait à produire une triméthylamine commerciale qui, d'après les analyses de Duvillier et Buisine,

contenait : 5-10 °/₀ de triméthylamine, 50 °/₀ de diméthylamine, puis à doses sensiblement les mêmes, des monométhyl, propyl, et isobutyl-amines, enfin environ 2 °/₀ de mono-éthylamine.

Vingt ans plus tard, Bresler, en 1900, a étudié aussi les produits de la distillation sèche des vinasses de mélasse. Le premier point était d'obtenir une méthode de dosage correcte pour la détermination de l'ammoniaque et des amines.

Vincent séparait les chlorhydrates ou les chloroplatinates par cristallisation, tandis que Duvillier et Buisine employaient la méthode d'Hofmann, dans laquelle les amines primaires et secondaires, en présence d'éthers, donnent des acides amidés, mono et di-alkylés, avec création d'alcools. Hofmann indique l'éther di-éthylique de l'acide oxalique comme le plus convenable.

Pour la séparation des amines, Delépine préconise l'emploi de la formaldéhyde qui ne réagit pas sur la triméthylamine, tandis que la monométhylamine et la diméthylamine forment des combinaisons bouillant respectivement à 166° et 80-85°. On sépare par fractionnement (*C. R.*, t. CXII, p. 1064). Quantin sépare l'ammoniaque des amines, à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien (*C. R.*, t. CXV) Weiss (*Lieb. Ann.*, 267, p. 257) précipite la solution aqueuse des chlorhydrates de di et triméthylamine par l'iode ioduré; il se forme des periodures, tandis que l'ammoniaque et la monamine ne forment point de combinaison.

Rumpler traite par l'alcool les chlorhydrates secs; celui de triméthylamine se dissout, mais d'après Wengel, il se dissout aussi du chlorure d'ammonium, dont la solubilité est de 1 partie pour 14 parties d'alcool. La méthode ne peut donc être employée quantitativement.

Bresler a trouvé que le chlorhydrate de triméthylamine est soluble dans le chloroforme pur. Romburg et Behrend ont montré que le chlorhydrate de diméthylamine est soluble dans ce chloroforme, tandis que celui de monométhylamine est insoluble.

Bresler réalisa la séparation du sulfate d'ammoniaque et du sulfate de monométhylamine par l'alcool bouillant qui dissout seulement le dernier. La méthode adoptée pour la séparation des amines et de l'ammoniaque est la suivante. Les chlorhydrates des bases sont desséchés et épuisés par le chloroforme dans un appareil Soxhlet. Les chlorhydrates d'ammoniaque et de monométhylamine restent insolubles, tandis que ceux de di et de triméthylamine se dissolvent.

Connaissant le poids des sels insolubles, en dosant le chlore, on peut en déduire des proportions d'ammoniaque et de monométhylamine. De même par évaporation du chloroforme on a le poids total des chlorhydrates de di et triméthylamines, et un dosage de chlore indique encore les proportions des deux bases. On peut aussi changer en sulfates les chlorhydrates insolubles dans le chloroforme et, en épuisant par l'alcool bouillant, le sulfate d'ammoniaque demeure en nature.

Bresler conseille de changer les chlorhydrates de di et triméthylamine en chloroplatinates, en opérant sur une solution alcoolique. Le chloroplatinate de diméthylamine est insoluble.

Cette méthode a été employée pour l'analyse des eaux ammoniacales provenant de la distillation des vinasses et mélasse et où Bresler trouve :

°/₀ de l'azote	Eaux concentrées à 37° Bé	Eaux concentrées à 42° Bé
Azote ammoniacal	57,3	63,6
» monométhylamine	0,6	0,4
» diméthylamine	1,4	1,0
» triméthylamine	38,2	32,6

Bresler en conclut, comme Duvillier et Buisine, que la densité des vinasses distillées, n'a pas d'influence sur la teneur en triméthylamine et que celle-ci doit avoir pour origine la décomposition de la bétaïne et de la choline. Il a cherché à vérifier cette idée par expérience ; pour cela, il a déterminé dans les vinasses, l'azote précipité par l'acide phosphotungstique, et l'a exprimé en °/₀ de l'azote total; les vinasses ont été ensuite soumises à la distillation sèche, et on a dosé sur le distillat l'azote total et l'azote à l'état de triméthylamine. Bresler a trouvé que dans la vinasse, l'azote de la bétaïne et de la choline, précipitable par le phosphotungstate de soude, représentait 20,6 et 20,3 de l'azote total, tandis que dans le distillat, l'azote de la triméthylamine s'élevait à 26,7 et 25,3 °/₀ de l'azote total.

De là, Bresler admet que les eaux ammoniacales, avant distillation sèche, contiennent 2/3 de leur azote à l'état d'ammoniaque, le reste répondant surtout à de la triméthylamine, très peu à la mono et à la diméthylamine.

L'année dernière, j'ai eu à ma disposition des eaux ammoniacales de distillation des eaux-mères de sucraterie. La lessive concentrée a été distillée suivant la méthode de Fischer-Sterba, où la température n'est pas trop élevée, et on recueille dans l'eau les produits volatils.

On a ainsi une solution aqueuse des divers produits azotés; pour le dosage, on a employé la méthode de Bresler. 50 centimètres cubes d'eau ammoniacale sont distillés avec de la soude, et on recueille dans de l'acide chlorhydrique étendu ; celui-ci est évaporé et le résidu de chlorhydrate desséché. On ne peut sécher jusqu'à poids constant, parce qu'il se produit une décomposition ; il suffit de maintenir à 100-105 jusqu'à ce que la masse se prenne par refroidissement. On extrait alors par le chloroforme bouillant. Le liquide par refroidissement laisse déposer une petite quantité de (9,4 mgr. par 100 centimètres cubes d'eau ammoniacale) de sel cristallin, qui est du chlorhydrate de monométhylamine. La séparation par le chloroforme n'est donc pas absolument complète, mais la dose de monométhylamine est peu considérable.

Le résidu insoluble dans le chloroforme est décomposé par la soude, et les bases recueillies dans l'acide sulfurique N/10 (volume connu). On a ainsi l'azote total de l'ammoniaque et de la monamine. On évapore, sèche les sulfates, et les épure par l'alcool bouillant, jusqu'à ce que le chlorure de calcium ne donne plus dans cet alcool aucune couche. Sur le résidu, on dose l'azote à l'état d'ammoniaque par distillation avec de la soude, et en recueillant dans un volume connu d'acide sulfurique N/10.

Les chlorhydrates solubles dans le chloroforme sont mis à sec, redissous dans l'alcool, et on ajoute une solution alcoolique de chlorure de platine, la concentration de l'alcool employé a de l'influence, car on trouve beaucoup plus de chloroplatinate insoluble en se servant d'alcool absolu; ce sel insoluble est constitué surtout par la diméthylamine, mais il y a aussi un peu de triméthylamine.

L'analyse par les méthodes précédentes donne pour l'eau ammoniacale :

Azote total °/₀ centimètres cubes.	5,63
» de l'ammoniaque	1,41 ou 25 °/₀ du total
» de monométhylamine	1,21 ou 21,5 » »
» des autres bases	3,01 ou 53,5 » »

La plus grande partie de l'azote appartient donc à des bases alkylées complexes, et la séparation à l'état de chloroplatinates ne peut s'effectuer par simple lavage à l'alcool, comme le tentait Bresler.

D'après le procédé de ce dernier, le chloroplatinate insoluble dans l'alcool absolu contenait 5,4 °/₀ azote, soit pour 20,596 gr. de ce sel, 1,1 gr. d'azote qui devrait répondre uniquement a de la diméthylamine. Or, le dosage du platine montre que près de la moitié de cet azote est à l'état de triméthylamine.

Les divers échantillons d'eaux ammoniacales étudiés n'ont pas une composition constante, ni comme azote total, ni comme réparation de cet azote : Voici deux analyses, par la méthode de Bresler, par 100 centimètres cubes :

	I	II
Azote total	2,69	3,15
» de l'ammoniaque	0,82	1,06
» °/₀ azote total	30,40	33,70
» de monométhylamine	0,27	—
» °/₀ azote total	10,0	—
Autres bases.	1,60	2,09
»	59,4	66,3

Ces eaux ammoniacales contiennent donc surtout de l'azote aminé et 1/4 à 1/3 seulement de cet azote est à l'état ammoniacal. Elles sont donc très différentes de celles étudiées par Bresler.

Nous avons pu y trouver encore d'autres aliments azotés et notamment du pyrrol et de la pyridine.

Dans le traitement industriel de ces eaux ammoniacales, par la chaux, on recueille les produits volatils dans l'acide sulfurique étendu, et on sépare le sulfate d'ammoniaque en partie : l'eau mère a été étudiée, elle était acide et contenait de 6,4 à 8,8 °/₀ d'acide sulfurique libre. On a trouvé sur 3 échantillons :

	I	II	III
Azote total	10,56	11,27	13,79
Azote de l'ammoniaque.	2,10	2,60	2,75
Azote de la monométhylamine	1,06	8,67 (avec la ligne suivante)	0,70
Azote des autres bases	6,53		10,34

Nous avons employé ces eaux mères pour étudier la séparation des chloroplatinates de di et de triméthylamines.

On a opéré avec 10 grammes d'eau mère contenant 1,31 gr. d'azote, le distillat est recueilli dans l'acide chlorhydrique étendu, et les chlorhydrates sont amenés à sec, puis épuisés par le chloroforme.

1. *Partie insoluble dans le chloroforme.* — On a 0,275 gr. d'azote à l'état d'ammoniaque et 0,076 gr. d'azote à l'état de diméthylamine. On a identifié ces deux corps par la transformation en chlorhydrate.

2. *Partie soluble dans le chloroforme.* — Il se sépare d'abord 9 milligrammes de sel qu'on a changé en chloroplatinate et qui répondent à de la monométhylamine.

Le liquide chloroformique est distillé, et les chlorures restant dissous dans l'alcool à 80° sont traités par une solution alcoolique de chlorure de platine en excès et chaud. On laisse déposer, filtre et lave avec de l'alcool à 80 °/₀ froid, jusqu'à filtrat presque incolore.

Le résidu est recristallisé dans l'eau chaude et on sépare 2 fractions : la première pèse 1,908 gr. et donne 39,15 °/₀ de platine, ce qui concorde bien avec le sel de diméthylamine, l'azote correspondant est 0,108 gr.

La deuxième fraction pèse 4,449 gr. et elle est constituée par deux espèces de cristaux, des prismes pesant 4,346 gr. et des aiguilles pesant 0,1029 gr. seulement. Les prismes renfermant 38,5 °/₀ de platine sont un mélange de di et triméthylamine, l'azote correspondant est de 0,2408 gr.

Les aiguilles titrent 38,8 °/₀ de platine et se rapprochent du sel de diméthylamine.

L'azote total contenu dans la deuxième fraction pèse donc 0,2464.

En concentrant la solution alcoolique de chloroplatinate, on obtient peu de cristaux. La première fraction pèse 0,0745 et titre 39,06 °/₀ de platine, pour 0,004 d'azote, c'est-à-dire répond à de la diméthylamine. La deuxième fraction du poids de 0,377 gr. avec 0,021 d'azote et 38,3 °/₀ de platine est encore un mélange de di et de triméthylamine.

D'après cela, on peut évaluer assez exactement la dose de diméthylamine, soit au total 0,2973 d'azote, ce qui fait 22,7 °/₀ de l'azote total, et la composition des eaux mères devient °/₀ de l'azote total :

Azote de l'ammoniaque.	21,0 °/₀
» de la monométhylamine	6,4 »
» » diméthylamine	22,7 »
» » triméthylamine et autres bases	49,9 »

Comme les eaux ammoniacales provenant de la distillation des vinasses de mélasses contiennent, suivant Vincent, de l'alcool méthylique, il a paru utile de déterminer ainsi cette substance :

On distille 600 centimètres cubes, en partant de 2 litres d'eau ammoniacales ; le distillat est recueilli dans de l'acide sulfurique étendu, contenu dans un appareil distillatoire et au début la chaeurdégagée suffit pour la distillation. On recueille avec 100 centimètres cubes le deuxième distillat, [illegible] rectifie encore à moitié ; ce dernier distillat est fractionné de la façon suivante :

1^re^ fraction	. . . .	de 60 à 70°	5 centimètres cubes
2^e^ »	. . . .	70 à 72°	13 » »
3^e^ »	. . . .	72 à 74°	5 » »
4^e^ »	. . . .	74 à 80°	3 » »
5^e^ »	. . . .	80 à 84°	3 » »
6^e^ »	. . . .	84 à 88°	1 » »

Enfin on recueille encore 10 centimètres cubes d'un liquide trouble, ne contenant plus de traces appréciables d'alcool méthylique. Les fractions précédentes sont réunies, saturées de carbonate de potasse et distillées. La plus grande partie passe avec 60 et 70° et on recueille 26 centimètres cubes d'un mélange d'alcool méthylique et d'acétone. Cela représente en volume 1,3 % d'alcool méthylique brut.

Enfin nous avons étudié la manière dont se comportent les eaux ammoniacales distillées avec de la chaux, pour connaître la composition des diverses fractions. La chaux étant employée en quantité suffisante pour libérer toutes les bases, on traite 2 litres d'eau ammoniacale par 250 grammes de chaux à l'état de lait. On recueille par 50 centimètres cubes, jusqu'à ce que l'on ait obtenu 30 % de distillat. Chaque fraction est analysée séparément par la méthode de Bresler. Les résultats sont donnés en grammes d'azote :

Fraction	Ammoniaque	Monométhylamine	di et triméthylamine
1.	3,486	3,738	8,500
2.	4,914	1,553	11,634
3.	3,920	7,280	4,316
4.	5,684	7,028	4,060
5.	5,656	2,476	4,004
6.	3,220	2,128	2,100
Résidu.	0,682	2,823	4,793

Il n'y a donc aucune régularité et l'on ne peut espérer aucune séparation par distillation fractionnée.

Dans le traitement industriel, il est impossible de récupérer tout le sulfate d'ammoniaque, et on a cherché si le résultat serait meilleur avec un autre sel. Les bases dégagées sont recueillies dans de l'acide phosphorique de densité 1,3. On obtient des cristaux de deux sortes, les uns prismatiques, les autres en aiguilles. On les essore et les analyse. Avec 2 litres d'eau ammoniacale, on obtient ainsi :

Phosphates de la 1^re^ fraction	. . . .	160 grammes
» » 2^e^ »	. . . .	60 »
Eau-mère	. . . .	820 »

La composition des diverses fractions était :

1^re^ fraction. . .	P^2O^5	57,7 %	Azote ammoniacal	9,76 %	Azote aminé	1,56 %
2^e^ » . . .	P^2O^5	52,5 »	Azote ammoniacal	4,65 »	Azote aminé	5,83 »
Eau-mère . . .	P^2O^5	40,4 »	Azote ammoniacal	0,48 »	Azote aminé	7,65 »

Dans l'eau mère, il y avait 3,34 d'azote comme monométhylamine.

On a donc obtenu à l'état cristallisé 1,204 % d'azote, soit 21 % de l'azote total : le phosphate d'ammoniaque cristallise donc mieux dans ces conditions que le sulfate.

En résumé, nous avons obtenu les résultats suivants par les eaux ammoniacales provenant du traitement des lessives de sucraterie par le procédé Fischer-Sterba :

1° Les eaux ammoniacales sont en réalité des eaux amino-ammoniacales ;

2° Elles renferment une quantité d'azote variable avec la proportion d'eau employée pour condenser les produits volatils ; le taux d'azote varie entre 2,7 et 5,6 % ;

3° 1/4 à 1/3 de l'azote total se trouve à l'état ammoniacal ; le reste répond à diverses amines, un peu de pyrrol et peu de pyridine ;

4° L'ammoniaque et les amines sont surtout à l'état de carbonate ;

5° Les eaux ammoniacales renferment un peu d'alcool méthylique, à dose variable de 0,5 à 1,3 % du volume ;

6° L'alcool méthylique passe presque entièrement en recueillant 30 % du volume de l'eau ammoniacale traitée ;

7° Par distillation fractionnée de l'eau ammoniacale avec la chaux, on ne peut séparer l'ammoniaque des amines ;

8° En recueillant le distillat dans l'acide sulfurique, on ne peut séparer qu'une partie du sulfate d'ammoniaque par cristallisation. L'eau-mère est riche en sulfates d'amines ;

9° Ces eaux mères renferment de 10 à 13 % d'azote, dont 20-23 % à l'état ammoniacal, 5 à 10 % comme monométhylamine et 20 % comme diméthylamine ; le reste de l'azote répond à la triméthylamine, au pyrrol, à la pyridine, etc. ;

10° En recueillant dans l'acide phosphorique le distillat de l'eau ammoniacale, le phosphate d'ammo-

niaque obtenu cristallise mieux que le sulfate et on obtient ainsi environ 20 % de l'azote à l'état cristallin. Une faible part de l'ammoniaque, 0,5 %, reste dans l'eau mère ;

11° Les eaux mères du phosphate d'ammoniaque contiennent le phosphate d'amine et cristallisent difficilement. En faisant bouillir, les amines se dégagent et il reste de l'acide phosphorique ;

12° Pour le dosage des éléments azotés, on utilise la méthode de Bresler, qui permet une séparation exacte de l'ammoniaque, et une séparation assez exacte de la monométhylamine. La séparation de la di et de la triméthylamine à l'état de chloroplatinate n'est exacte ni avec l'alcool à 80 %, ni avec l'alcool absolu ; dans le premier cas, il se dissout une partie de chloroplatinate de diméthylamine ; dans le second, le précipité renferme une partie comportant du sel de triméthylamine.

Les enzymes du lait

Par **M. Neumann-Wender**

(*Chemiker Zeitung*, 1903, p. 1.)

Si l'on traite du lait par de la teinture de gaïac, il se produit une coloration bleue, comme Arnold l'a signalé, il y a longtemps : cette réaction n'a pas lieu avec le lait bouilli.

La coloration bleue que fournit la teinture de gaïac est due à un produit d'oxydation de la résine, produit que Hadelich a désigné sous le nom de « ozonide de l'acide gaïaconique ».

Si l'on traite le lait par une solution fraîche de résine de gaïac, il n'y a pas de coloration ; celle-ci se produit, au contraire, et très nette, si la teinture de résine ou de bois de gaïac a été exposée à l'air et à la lumière, 8 jours au moins. La réaction réussit très bien en recouvrant le lait avec un peu de teinture et la coloration bleue se manifeste à la surface de contact.

On a constaté souvent des effets très variables de la teinture de bois ou de résine et, après de très nombreux essais, je suis arrivé à la conclusion que la réaction a toujours eu lieu, si la teinture a été exposée au moins 8 jours à l'air et à la lumière.

Il faut évidemment attribuer cela à l'oxydation de la teinture, oxydation qui fournit un peroxyde d'hydrogène ou un corps analogue. Si la teinture a été bouillie, ou si elle se trouve en présence d'un acide faible, il n'y a jamais réaction.

Si la teinture active est additionnée de 1 centimètre cube de solution très étendue de chlorhydrate de tétraméthylparaphénylènediamine, et qu'on ajoute une trace de diastase, une coloration violette intense apparaît.

La solution diastasique donne seulement une teinte violette avec la solution en question, en présence d'un peroxyde (eau oxygénée), par exemple. Il faut donc admettre dans les vieilles teintures de gaïac, l'existence d'un tel peroxyde.

Bourquelot divise les agents d'oxydation en quatre catégories :

1° Corps qui contiennent de l'ozone et cèdent directement de l'oxygène ;

2° Corps qui cèdent facilement leur oxygène ozonide comme la quinone ; celle-ci colore en bleu la teinture de gaïac. Beaucoup de sucs végétaux ou animaux se comportent comme la quinone, mais perdent cette propriété après ébullition ;

3° Corps contenant des enzymes solubles (oxydases). Ces oxydases ont la propriété de fixer sur les corps oxydables l'oxygène de l'air et elles perdent ce pouvoir par l'ébullition. Elles se distinguent des corps du premier groupe en ce qu'elles doivent prendre l'oxygène à l'air. On les nomme aéro-oxydases ;

4° Oxydases indirectes ou anaéro-oxydases. Elles ne donnent pas de coloration à la teinture de gaïac, même en présence de l'air, et il faut aussi de l'eau oxygénée, à laquelle ces corps empruntent l'oxygène. Les oxydases indirectes perdent leurs propriétés par ébullition.

Il y a beaucoup de substances qui, en présence de l'oxygène, de l'eau et de l'air, s'oxydent en formant des peroxydes. Si l'on mélange de tels corps avec de la teinture de gaïac fraîche, il n'y a pas de coloration ; celle-ci apparaît si l'on ajoute quelques gouttes d'une infusion de gruau d'avoine, apportant un enzyme capable de décomposer le peroxyde et de fixer son oxygène sur l'acide gaïaconique qui se colore en bleu.

Firbass a constaté également que les teintures fraîches de bois ou de résine de gaïac ne se colorent point avec une infusion de malt ; celle-ci ne contient pas d'aéro-oxydase.

De même le lait ne donne pas de coloration avec la teinture fraîche de gaïac. Au contraire, une teinture ancienne, auto-oxydée, renferme des peroxydes et se teinte avec le lait, comme avec l'infusion de malt. Ces deux liquides possèdent donc des anaéro-oxydases. Le lait, cependant, ne se colore pas même en présence d'eau oxygénée, si la dose de teinture de gaïac est très faible ; ceci peut s'expliquer en admettant dans le lait un corps réducteur qui empêche la fixation d'oxygène sur le gaïac.

L'existence de corps réducteurs, capables de troubler ces réactions, a été observée bien des fois ; en ajoutant au lait une solution de bleu de méthylène, additionnée de carbonate de soude, on peut montrer la présence de tels corps.

Si on mélange au lait de l'eau oxygénée et divers corps facilement oxydables, on a une coloration immédiate.

Paraphénylènediamine et peroxyde d'hydrogène	Bleu-indigo
Metaphénylènediamine	Bleu clair
Pyrogallol et peroxyde d'hydrogène	Orange foncé
α-naphtol et peroxyde d'hydrogène	Bleu-violet tacheté
Chlorhydrate de tétraméthylparaphénylènediamine et peroxyde d'hydrogène . .	Violet
α-naphtol, paraphénylènediamine, carbonate de sodium et peroxyde d'hydrogène	Bleu
Ursol et peroxyde d'hydrogène	Bleu-gris

Tous ces corps paraissent beaucoup plus oxydables que la teinture de gaïac, puisqu'ils donnent une coloration, même en présence de matières réductrices ; la teinte est spécialement belle et sensible avec le chlorhydrate de tétraméthylparaphénylènediamine, employé par Grüss pour caractériser les oxydases.

Ce réactif ne se colore pas, ni avec le lait, ni avec une solution de diastase ; la teinte apparaît avec une trace d'eau oxygénée.

Le lait décompose l'eau oxygénée avec dégagement d'oxygène, et cette action n'a plus lieu pour le lait bouilli. Cette décomposition peut exister indépendamment, donc se manifester parallèlement à l'action d'autres enzymes, et elle se produit par les corps qui ont une action catalytique énergique. En arrosant la levure avec de l'eau oxygénée, il y a dégagement d'oxygène, et le contact peut durer longtemps sans que la levure perde son activité fermentative. La fermentation peut aussi se produire dans un liquide contenant de l'eau oxygénée et, dans ce cas, il se produit à la fois dégagement d'oxygène et de gaz carbonique.

La levure, chauffée dans l'alcool à 65°, perd ses propriétés oxydastiques, tandis qu'elle continue à décomposer l'eau oxygénée, tant que la température ne dépasse pas 80°.

Lœw a nommé *catalase* les enzymes en état de décomposer l'eau oxygénée ; les catalases dégagent l'oxygène, mais sans l'employer, tandis que les anaéro-oxydases fixent en plus cet oxygène sur les corps oxydables présents.

Babcock, en 1889, avait montré l'action catalytique du lait ; comme la caséine, l'albumine, le sucre de lait, la graisse ne décomposent pas l'eau oxygénée, tandis que la fibrine du sang possède cette propriété, Babcock avait admis l'existence d'un peu de fibrine dans le lait.

Plus tard, Storch a constaté que l'action catalytique se manifestait à toutes les périodes de lactation et il a employé, comme réactif très sensible, la paraphénylènediamine colorée en bleu, en présence d'eau oxygénée. Il a cherché à isoler la matière active du lait et il a pu obtenir un corps décomposant l'eau oxygénée et colorée en violet brun par la paraphénylènediamine ; il attribue à la caséine la coloration bleue donnée par le lait et considère que la matière active est un enzyme.

Babcock et Russel ont découvert dans le lait un enzyme hydrolysant, la galactase ; celle-ci se rapproche de la trypsine, toutefois, elle est moins sensible que la trypsine à la réaction acide et forme de l'ammoniaque en dédoublant les albuminoïdes. Cet enzyme décompose l'eau oxygénée et devient inactif après chauffage à 80°.

Raudnitz attribue l'action catalytique du lait à un enzyme spécial, qu'il considère comme une « superoxydase », dont l'influence est empêchée par les sulfocyanures. Le même auteur montre que les substances agissant sur l'eau oxygénée ne sont pas les mêmes que celles fournissant la coloration du gaïac, car elles se comportent différemment devant les moyens de précipitation. Si l'on traite le lait par son volume d'une solution saturée de sulfate d'ammoniaque et qu'on ajoute au filtrat du sulfate d'ammoniaque, jusqu'à une concentration de 33 °/₀, on a un précipité qui donne la réaction bleue, avec la teinture de gaïac. Le sulfocyanure de potassium empêche cette coloration en laissant la propriété de décomposer l'eau oxygénée.

Je n'ai pas pu isoler la substance active du lait ; en employant les procédés de Babcock, Russel et Vivian, j'ai obtenu une solution concentrée d'enzymes ayant les propriétés suivantes : elle dissout la caséine du lait, l'optimum ayant lieu à 40°, et cette action disparaît après chauffage à 76°.

Même après chauffage à 76°, cette solution décompose l'eau oxygénée, et cette propriété disparaît à 80°. La coloration avec la teinture de gaïac active, avec le chlorhydrate de tétraméthylparaphénylènediamine et l'eau oxygénée cesse après chauffage à 83°.

D'après ces observations, nous sommes conduits à admettre que l'enzyme isolé du lait, sous le nom de galactase, n'est pas un corps défini, mais un mélange ou une association d'enzymes, se manifestant de différentes façons et perdant leur activité à diverses températures. Ces enzymes sont :

1° La trypsine du lait, ou galactase : action protéolytique sur la caséine et devient inactive à 76°.

2° Catalase du lait, décompose l'eau oxygénée, inactive après chauffage à 80°.

3° Peroxydase du lait, c'est une anaéro-oxydase qui dédouble l'eau oxygénée et fixe l'oxygène sur les corps facilement oxydables. Elle colore en bleu la teinture de gaïac en présence d'eau oxygénée, inactive après chauffage à 83°.

Addition. — Utz a publié dans *Chemiker-Zeitung*, XXVI, p. 1121, une note sur la différenciation du lait cru et bouilli. L'ursol, en présence d'eau oxygénée, se colore en bleu avec le lait cru. Il n'y a aucune teinte avec le lait bouilli. (L'ursol est un produit de l'*Actiengesellschaft für Anilin Fabrication*, de Berlin.) Je puis confirmer cette réaction qui a lieu en présence de toute substance contenant une peroxydase.

Réversibilité de l'action des enzymes.

Par **M. A. Croft Hill.**

(*Journ. of the chem. Society*, 1903, p. 578.)

Dans une communication faite à la *Chemical Society* (*Trans.* 1898) j'ai montré que l'hydrolyse du maltose par la maltase de la levure en solution concentrée est incomplète et que le phénomène était dû à une polymérisation du glucose par un processus réversible : il en résulte que dans des solutions, soit de maltose, soit de glucose, soit enfin d'un mélange des deux sucres, la synthèse et l'hydrolyse tendent à un équilibre, dont la valeur est fonction de la concentration.

J'avais étudié les transformations par les variations de pouvoir rotatoire et de pouvoir réducteur en se basant sur le changement du glucose en maltose ou inversement ; mais j'ai vérifié ensuite qu'un autre sucre prenait naissance.

Je n'avais pas en effet isolé le maltose comme produit de l'action synthétique, mais en traitant par la phénylhydrazine le produit total, j'avais isolé par fractionnement une osazone de biose, impure, en petite quantité et ressemblant à de la maltosazone.

On peut concevoir comme premiers points de polarisation du glucose, un grand nombre de bioses, mais il faut s'attendre à ce que pour chaque enzyme, ou groupe d'enzymes, les seuls bioses formés seront ceux qui sont inversement capables d'être transformés en glucose par les mêmes enzymes ; à la fin de la réaction, on ne trouvera que les substances en équilibre chimique et existant à dose suffisante ; plus la solution initiale de glucose sera concentrée et plus sera grand le nombre de ces substances. D'autre part, en augmentant le nombre d'enzymes, on accroîtra aussi la quantité totale de glucose transformé.

J'ai obtenu une démonstration expérimentale de ces points, avec l'extrait de levure, la laka-diastase et les enzymes du pancréas ; les produits de l'action synthétique ne sont pas identiques absolument dans tous les cas et les différences peuvent être dues à une ou plusieurs des causes suivantes :

1° Différence spécifique entre les enzymes, par exemple, la maltase de la levure est différente de celle de la taka-diastase ;

2° Variations des enzymes présents ;

3° Variations dans les proportions des enzymes existant.

En ce qui concerne l'extrait de levure et la taka-diastase, la 2ᵉ et le 3ᵉ facteur ont une influence effective.

Dans chaque cas, en retirant les produits de l'action synthétique, il a été possible de ramener ceux-ci à l'état de glucose, par les mêmes enzymes qui leur avaient donné naissance. D'autre part, les corps synthétiques résultant de l'extrait de levure peuvent être hydrolysés par la laka-diastase et inversement.

Mais s'il est vraisemblable, ou tout au moins possible, que la maltose donne des polymères du glucose il n'est pas démontré qu'il se forme du maltose, et il a été en effet impossible d'isoler le sucre. En fait, quand on prépare les enzymes, on n'arrive pas à éliminer d'autres enzymes. Les expériences de fermentation suggèrent l'idée qu'une grande part des produits de synthétiques formés par l'extrait de levure agissant sur les solutions concentrées de glucose, doit être attribuée à des enzymes autres que le maltose. Le saccharomyces marxianus, isolé en 1888 par Hansen, fermente le glucose mais non le maltose ; j'ai employé cette levure en 1900, pour séparer le maltose du glucose, et publié, en 1900, une note à ce sujet. En fermentant par le saccharomyces Marxianus le produit résultant de l'action de l'extrait de levure sur une solution concentrée de glucose, le glucose seul disparaît et les corps formés synthétiquement subsistent. En traitant ce même produit par une levure contenant de la maltase, non seulement le glucose mais encore une partie des bioses synthétiques sont fermentés, la plus grande partie, différente du maltose, subsistant. Enfin si ce liquide, contenant le glucose et les produits de synthèse, est dilué puis additionné d'extrait de levure, tous les sucres qu'il renferme sont absorbés par le saccharomyces marxianus. On a pu démontrer que la petite portion des produits de synthèse fermente par la levure qui renferme de la maltase et du maltose ou un mélange de ce sucre avec des polymères plus condensés du glucose. Les corps non fermentés dans ces conditions ont des propriétés optiques et réductrices intermédiaires entre celle du glucose et celle du maltose, consistant principalement en un sucre nouveau que j'ai nommé *revertose* ; je n'ai pas voulu employer le terme *isomaltose* parce que celui-ci a été appliqué à diverses substances toutes différentes du revertose, mais on peut se demander si le revertose a été créé par la maltase ou par quelque autre enzyme existant dans l'extrait de levure.

En employant l'extrait provenant d'une levure séchée, on constate qu'il renferme un enzyme capable de produire le revertose, mais cet enzyme manque dans les extraits de levure fraîche renfermant de la maltase, et il peut donc être différent de la maltase. On pourrait admettre aussi, qu'avec une levure à maltase, le dédoublement en maltose ayant lieu dans la cellule, les conditions peuvent être moins favorables pour le dédoublement du maltose que pour celui du revertose, tandis que l'inverse a lieu, quand on opère avec un extrait et en l'absence de levure vivante : l'équilibre entre le maltose et le glucose serait plus favorable à l'hydrolyse, celui entre revertose et glucose se prêtant au contraire mieux à la synthèse.

Les produits résultant de l'action de la taka-diastase sur les solutions de glucose à 60 % n'ont pas été séparés ; la quantité de glucose transformé paraît être plus grande qu'on ne le pourrait calculer dans l'hypothèse d'une création de maltose ; les constantes de polarisation et de réduction de 5 produits étant intermédiaires entre ceux du maltose et du glucose.

Les essais de fermentation avec les produits de synthèse par la taka-diastase montrent qu'il y a une partie non fermentée par le S. Marxianus, et non attaquée aussi par les levures, contenant de la maltase ; tandis que le reste des hydrates de carbone présents disparaît dans ce dernier cas.

Les transformations opérées pour une solution de glucose à 60 % par l'extrait pancréatique ont été faibles et rendues probablement incomplètes, grâce à la destruction de la maltase, par la trypsine.

Partie expérimentale

La méthode employée était en somme la même que celle indiquée antérieurement : le glucose et l'extrait de levure obtenus de la même façon et la levure provenant de la même brasserie. On a remarqué que la levure pulvérisée et séchée longtemps dans le vide à 15° donnait un extrait à peu près aussi actif qu'en chauffant après dessiccation préalable mais moins prolongée. D'ailleurs, dans ce dernier cas, la perte de poids par chauffage est peu considérable.

Les levures pures étaient cultivées en présence de maltose, celui-ci étant bien entendu remplacé par du glucose, dans le cas du S. Marxianus, et les levures étaient lavées à l'eau stérilisée dans une turbine avant de les ajouter dans des solutions à étudier, aucun élément minéral n'était ajouté, sauf ceux provenant de l'eau employée. Pour rendre la fermentation aussi complète que possible, on a opéré à 15° pendant plusieurs semaines.

Pour obtenir les sucres formés par l'extrait de levure, on ensemençait avec le S. Marxianus pour détruire le glucose inaltéré ; le liquide était ensuite concentré au bain-marie sous pression réduite, avec un courant de gaz carbonique et en ajoutant de temps en temps de l'alcool. Le sirop est versé dans de l'alcool bouillant : on décante, le précipité contient surtout des sels avec un peu de dextrine et de substances provenant de l'extrait de levure. Par refroidissement ce liquide alcoolique laisse déposer une matière sirupeuse ; dont la quantité est accrue en laissant le liquide sous un exsiccateur en présence de chaux ou de sulfate de cuivre anhydre. On étudie séparément les diverses fractions obtenues par l'alcool.

Quand on opère avec le S. Ellipsoïdens au lieu du Marxianus, il n'y a pas de fractionnement à faire, car, sauf la moins soluble et le dernier liquide alcoolique, toutes les fractions se comportent de même, ce qui prouve la présence d'un seul sucre. En laissant le sirop, dans l'air sec, en présence de chaux, il devient solide, puis plus tard opaque et cristallin, et c'est ce sucre que j'ai nommé *revertose*. Le sirop résultant de la fermentation par le S. Marxianus contient à la fois du revertose et un autre biose, à pouvoir rotatoire élevé. Les fractions solubles dans l'alcool de plus en plus concentré, contiennent des doses croissantes de ce biose et leurs propriétés se rapprochent de celles du maltose.

La liqueur de Fehling employée était préparée d'après la formule de la *British Pharmacopeia* et en prenant le pouvoir réducteur du glucose égal à 100, celui du maltose hydraté était 40, tandis que l'on obtenait pour le maltose anhydre R = 45.

Dans mes premiers essais, j'avais compté sur le changement du glucose en maltose et inversement, mais ayant constaté que la réaction était moins simple et que d'autres sucres se formaient, j'ai donc rapporté ici un facteur qui s'est montré singulièrement commode : c'est le rapport entre le pouvoir rotatoire et le pouvoir réducteur ou $\frac{\alpha_D}{R}$ en prenant R = 100 pour le glucose, et je l'appelle ici facteur optique.

Le facteur optique, pour le glucose en solution à 2 %, est de 0,525, celui du maltose en solution à 1,2 % est de 3,275 ; c'est-à-dire six fois plus grand. Pour le revertose, ce facteur est intermédiaire soit 1,91 ou 1,92. La valeur du facteur optique dépend de R, c'est-à-dire de la liqueur cuprique employée sauf pour ce glucose.

Le grand avantage de ce facteur est qu'il peut être déduit du pouvoir rotatoire et du pouvoir réducteur d'une solution sucrée quelconque, sans que l'on connaisse la concentration.

Si α_D est la rotation au tube de 200 millimètres pour la série D, P le pouvoir réducteur comparé à celui d'une solution type de glucose à 0,2 % et C la concentration inconnue, on a comme expression du facteur optique :

$$\frac{\alpha_D}{R} = \frac{5\,\alpha_D}{2\rho}.$$

Expériences avec l'extrait de levure

Dans les essais publiés antérieurement (*Trans.* 1898, p. 652), on a cité l'action de l'extrait de levure sur une solution de glucose à 40 %. On trouvait une transformation de glucose en maltose hydraté, à raison de 14 % d'après le pouvoir rotatoire et de 15 % suivant le pouvoir réducteur. Dans un autre échantillon, ces nombres étaient respectivement 14,5 et 15,5 % ; mais j'ai constaté depuis que la transformation était beaucoup moins simple, le facteur optique s'élevait de 0,525 (glucose pur) à 0,68.

En reprenant les expériences, j'ai constaté d'abord que le S. Marxianus, dans un mélange de glucose et de maltose, respectait entièrement ce dernier, et fermentait entièrement le glucose. On opérait de la façon suivante. Les produits de l'action de l'extrait de levure sur une solution de glucose à 40-45 % ayant un facteur optique de 0,68 étaient dilués de 4 fois, ou dans certains cas de 8 fois leur volume d'eau stérilisée, puis fermentés par le S. Marxianus ; le facteur optique s'élevait à 2,20 ou 2,25, il n'était pas changé sensiblement par une extraction à l'éther et se montrait très inférieur à celui du maltose (3,275).

On pouvait supposer en premier lieu qu'on avait affaire à un mélange de glucose et de maltose ; le résidu se sépare à l'état de sirop, et une tentative pour faire cristalliser un mélange à parties égales de glucose et de maltose en solution alcoolique, conduit à un mélange incristallisable et hygroscopique. D'autre part, dans les essais de contrôle, le S. Marxianus, avec la durée de fermentation employée, détruit 99,8 % de glucose, sans toucher au maltose, or, on peut récupérer à l'état cristallisé 80 % du maltose dès que 94 % du glucose ont été fermentés. On peut dont conclure de là, que les produits de réversion ne sont pas un simple mélange de glucose et de maltose. Une nouvelle démonstration de ce fait résulte des essais déjà publiés sur l'action de la laka-diastase (*Proceed.* 1901).

Hydrolyse des produits de réversion. — Il n'était pas douteux que le produit synthétique fût créé par un processus réversible, et qu'il peut être hydrolysé en solution étendue par le même enzyme, et dans un premier essai, j'avais jugé nécessaire de détruire l'enzyme avant de diluer, afin de fixer le produit de synthèse ; mais il vaut mieux ajouter de l'enzyme nouveau à la solution simplement diluée ; comme indiqué ci-dessous, on fait agir l'extrait de levure sur une solution de glucose à 45 % jusqu'à ce que le facteur optique soit monté de 0,525 à 0,80 environ, on fait ensuite bouillir et le facteur optique est ramené à 0,676.

Essai I

Un flacon A contient 10 centimètres cubes de solution (fact. optique 0,676), reçoit 10 centimètres d'extrait de levure dilué à 200 centimètres cubes, puis 2 gouttes de toluène, et placé dans une étuve à 28°, à côté on dispose comme témoin un flacon semblable B mais pour lequel l'enzyme a été détruit par ébullition; après 10 jours, les facteurs optiques étaient 0,537 et 0,696 et l'hydrolyse en A était à peu près complète.

Le contenu de chaque flacon reçoit la même dose de S. Marxianus et fermente 2 semaines : on ramène au volume primitif et on examine :

	Avant fermentation	Après fermentation	Facteur optique
Flacon A : Déviation au tube de 200 millimètres. . .	2,37	0,13	1,3
Flacon B : Déviation au tube de 200 millimètres. . .	2,75	0,80	2,1

Les produits synthétiques ont donc été hydrolysés après dilution par le même enzyme qui les a formés et la déviation en B 6 fois plus grande qu'en A montre que la différence n'est pas due à une fermention incomplète de B.

Les produits de synthèse formés par l'extrait de levure sont alors hydrolysés par la taka-diastase.

Essai II

Le flacon A contient 10 centimètres cubes de la solution employée précédemment (fact. optique 0,673 après ébullition) et 5 centimètres cubes de solution de taka-diastase diluée à 100 centimètres cubes avec de l'eau. Le flacon témoin B renferme le même liquide, mais la taka-diastase a été détruite par la chaleur. Après 11 jours à 28°, le facteur optique est de 0.588 en A et de 0,669 en B.

Essai III

Flacon A. — 2,6 gr. de révertose (produit par l'extrait de levure sur le glucose et restant après fermentation par le S. Ellipsoïdeus I).

Flacon B. — 2,4 gr. de bioses synthétiques (produit de l'extrait de levure sur le glucose après fermentation par le S. Marxianus).

Dans chaque flacon 0,2 gr. de taka-diastase et le volume amené à 100 centimètres cubes.

On trouve pour la déviation au polarimètre.

	A	B
Initiale.	4°,81	4°,65
Après 4 jours	4°,51	4°,05
» 10 »	4°,21	3°,72
» 4 semaines	3°,76	3°,24
» 8 »	—	2°,80

Les valeurs du facteur optique sont pour B, 2,31 au début et 0,756 à la fin

Fermentation d'une partie du produit de synthèse. — La levure employée était cultivée, lavée, etc. et ajoutée à la solution des essais I et II diluée, après fermentation on frottait d'abord sur papier, ensuite sur porcelaine et on déterminait le facteur optique. Toutes les levures sauf le Marxianus fermentent le maltose :

Nature de la levure	Dilution	Durée	Facteur optique		Déviation finale	Déviation pour une dilution de 4 volumes
			avant fermentation	après fermentation		
S. Marxianus . . .	4	1 mois	0,67	2,22	3,40	3,40
» . . .	4	2 mois 1/2	0,67	2,28	3,16	3,16
S. Cerevidice Saaz .	4	1 mois	0,67	1,97	3,12	3,12
» » .	4	2 mois 1/2	0,67	1,96	2,26	3,26
S. Marxianus . . .	2	1 mois	0,67	2,225	6,95	3,47
S. Ellipsoïdens I . .	8	6 semaines	0,675	1,92	1,65	3,30
S. Corlsberg I. . .	8	6 semaines	0,675	1,92	1,76	3,52
» . . .	8	3 mois	0,675	1,95	1,50	3,00
S. Logos.	8	6 semaines	0,675	1,96	1,52	3,04

Il semble donc que l'on puisse tirer la conclusion suivante :

1° Une petite partie du produit de synthèse créé par l'extrait de levure en fermente par toutes les levures attaquant le maltose, et consiste probablement en maltose et polymères de celui-ci ;

2° La plus grosse part de ces produits, comprenant notamment un biose, nommé revertose, n'est pas fermenté dans ces conditions, mais parait faiblement attaqué par quelques-unes de ces levures.

Analyse des produits synthétiques provenant de l'extrait de levure. — On a examiné ces produits après fermentation par le S. Ellipsoïdens (1) et le S. Marxianus (2).

La matière pour la séparation du révertose a été obtenue en traitant 300 grammes de glucose à 45 °/₀, puis l'extrait de 6 grammes levure sèche jusqu'à ce que le facteur optique se soit élevé de 0,525 à 0,682. On dilue 4 fois avec de l'eau et on fermente par l'Ellipsoïdens, jusqu'à ce que le facteur optique devienne 1.99, on sèche, évapore, et jette le sirop dans l'alcool bouillant de façon à former 400 centimètres cubes d'alcool à 60 °/₀.

Fraction I. — Surtout matière minérale, albuminoïde, provenant de l'extrait de levure, avec un peu de sucre et de dextrine. La partie de ce précipité soluble dans l'eau pesait 0,53 gr. dont 0,03 de cendres et possédait 3 propriétés suivantes : $\alpha_D = 81$ et R = 15,7 en cendres réduites, le facteur optique égale 5,15.

Le liquide alcoolique précédent est filtré chaud, puis maintenu sous cloche en présence de chaux vive ; on obtient les fractions suivantes :

Fraction II. — Séparée après refroidissement de la solution alcoolique, c'est une masse jaunâtre, vitreuse qui ensuite devient opaque et cristallisée ; elle contient 1 % de cendres et a comme constantes, cendres réduites $\alpha_D = 89,5$, $R = 47$, le facteur optique étant 1,90.

Fraction III. — Séparée de la liqueur mère après concentration de l'alcool en présence de la chaux, aspect analogue à celui de la fraction II, constantes, cendres déduites $\alpha_D = 91°$ R 47,5, facteur 1,91.

Fraction IV. — Précipité obtenu en ajoutant de l'alcool absolu à la liqueur mère de III α_D — 90,5 R = 44,5, facteur = 2,00.

Liqueur mère de la fraction IV, $\alpha_D = 76,5$ R = 38, facteur 2 = 0,04.

A l'exception de la première fraction et de la dernière liqueur mère, il y a une constance remarquable dans les propriétés, ce qui permet de conclure à la présence d'un seul et même sucre, que je nomme revertose.

Révertosazone. — On la prépare en partant de 26 grammes de sucre, obtenu comme ci-dessus, et les cristaux d'osazone sont lavés à l'eau, à l'alcool, à l'acétate d'éthyle et recristallisés dans ce dernier corps. L'analyse donne :

	C	H	Az
Trouvé	55,9	6,1	11,3
Calculé pour l'osazone d'un biose.	55,4	6,1	10,8

Une nouvelle recristallisation à l'acétate d'éthyle conduit pour l'azote au chiffre théorique 10,8 %, le point de fusion est 173-174. Cette osazone cristallisée en aiguilles est optiquement inactive, ce qui la différencie de l'isomaltosazone de Fischer.

Le révertose n'a pu être obtenu en *cristaux détachés* et est cependant cristallisé quand on chauffe à 100° ou très vite à 110-115 dans un bain de glycérine. Les constantes sont $\alpha_D = 91,5$, R = 47,5 et le facteur optique 1,92 Le pouvoir rotatoire est de 16° plus élevé que celui donné par Schmitt et Cobenzel pour la gallisine (*Ber.* 1884, 1007) et aussi 48° plus bas que celui de l'isomaltose de Lintner.

Maltose. — On n'a pas pu l'isoler des produits de synthèse, mais l'auteur indique diverses raisons qui lui font croire à la présence de ce sucre. Le pouvoir rotatoire le plus élevé obtenu a été de 120° ; il suppose aussi qu'une partie du maltose créé est changé en dextrine par la diastase de la levure (?)

Essais avec la taka-diastase

L'hydrolyse du maltose par la taka-diastase est plus lente qu'avec de l'extrait de levure. 2 grammes de maltose hydraté dissous dans 500 centimètres cubes eau, 0,2 gr. de taka-diastase sont hydrolysés jusqu'à concurrence de 80 % en 4 jours à 29°. L'expérience III citée plus haut prouve que la taka-diastase hydrolyse le révertose.

Je n'ai pas analysé jusqu'ici les produits formés par la taka-diastase, mais les essais suivants montrent que cette action est réversible.

Essai VIII

Flacon A contenant 150 grammes de glucose, 2 grammes de taka-diastase, volume 250 centimètres cubes ; flacon B, même composition, est bouilli, de façon à détruire la diastase. On suit la marche à 29°.

	A	B
Facteur optique initial.	0,524	0,254
Après 4 jours	0,549	0,525
» 8 »	0,556	—
» 22 »	0,559	—
» 30 »	—	0,528

Si une partie du liquide A est diluée de 20 fois son volume, le facteur optique est ramené en 2 fois à 0,525, c'est-à-dire que les produits de synthèse disparaissent.

Le reste du liquide est chauffé 2 heures à 100°, ce qui élève le facteur à 0,565 : une partie est fermentée par S. Marxianus, une autre par S. Ellipsoïdens I, une autre enfin par S. Cerevisiæ Saaz.

Levure	Durée	Facteur optique avant fermentation	Facteur optique après fermentation	Déviation finale
S. Marxianus	3 semaines	0,56	0,60	3,54
»	7 semaines 1/2	0,56	2,01	1,21
S. Ellipsoïdens	3 semaines	0,56	1,71	0,59
S. Cerevisiæ Saaz	3 semaines	0,56	1,56	0,84

Une partie de ce que le S. Marxianus respecte est fermentée par le S. Ellipsoïdens I et une fraction en sucre synthétique est fermenté par S. Cerevisiæ Saaz.

Le contenu de la fiole de contrôle après dilution et fermentation par le S. Marxianus laisse un résidu très petit, indiquant une transformation synthétique insensible.

Examen des produits. — Le produit de synthèse obtenu avec 111 grammes de glucose était, après fermentation par le S. Marxianus, concentré à l'état de sirop et versé dans l'alcool bouillant ; le précipité obtenu n'est pas intégralement soluble dans l'eau, sa dissolution a un facteur optique de 1,8 et le

pouvoir réducteur était à peu près triplé après traitement par l'acide chlorhydrique étendu et bouillant, tandis que le pouvoir rotatoire diminuait peu, de 14 °/₀ environ.

Le liquide alcoolique chaud, séparé de ce précipité, abandonne, par refroidissement un sirop dont la quantité est accrue en laissant l'alcool dans un exsiccateur en présence de chaux vive ; cette matière sirupeuse, traitée par l'alcool absolu et desséché, donne une poudre cristalline, très hygroscopique, dont le poids est d'environ 5 grammes. Le facteur optique est 2,05, avec α_D = 80 et R = 40. En épuisant cette substance par l'alcool à 80 °/₀ bouillant on obtient deux fractions, l'une insoluble, avec un facteur optique de 1,90, l'autre se déposait par refroidissement de l'alcool, avec un facteur 2,19 ; enfin le facteur optique répondant à la liqueur-mère de la fraction soluble est 1,82. On a donc deux ou trois substances optiquement actives avec une petite proportion de sels inorganiques.

Le produit synthétique de la taka-diastase formant une osazone ressemblant à celle obtenue avec le mélange de bioses provenant de l'extrait de levure est probablement un mélange. On ne l'a pas étudié davantage.

Les transformations de réversion peuvent être obtenues dans une solution de glucose à 60 °/₀ et même à 40 °/₀ avec un bon polarimètre.

Expérience VIII. — Flacon contenant 40 grammes de glucose, 1 gramme de taka-diastase, dilué à 100 centimètres cubes, placer à 29° avec un peu de toluène. De temps en temps on prélève 1 centimètre cube qu'on dilue à 20 centimètres cubes et qu'on passe au polarimètre, d'abord de suite, puis après 24 ou 48 heures à la température de la chambre, afin de voir si une hydrolyse se produit par suite de la dilution.

élévation Initiale	2°,06		
Après 8 jours	2°,13	Nouvel examen après 24 heures	2,07
» 23 »	2°,16	» » » 48 »	2,08
» 55 »	2°,18	» » » 48 »	2,08

Le liquide de contrôle, bouilli avant la mise à l'étuve, ne montre aucun changement.

Essais avec le ferment pancréatique

J'ai employé un extrait pancréatique dans l'alcool faible et très riche en diastase, il contenait à la fois de la trypsine et de la maltase. 5 centimètres cubes de cette solution agissant sur 1 litre d'empois d'amidon à 30°, réduisait le facteur optique à 4,62 en 5 jours.

Expérience IX. — Flacon A contenant 100 centimètres cubes de la solution précédente (facteur 4,6) et 2 centimètres cubes de la solution diastasique diluée à 200 centimètres cubes;

Flacon B. — 200 centimètres cubes de la solution précédente (facteur 4,6) et 2 centimètres cubes de liquide diastasique ;

Flacon C. — 100 centimètres cubes de la solution (facteur 4,6).

On met le tout à 30° et on examine après quatre semaines. Les facteurs optiques sont :

A	B	C
2,01	3,21	3,54

La transformation en A est peu rapide parce que la concentration des produits de transformation de l'amidon était de 2,5 °/₀ au lieu de 5 °/₀ dans B.

Il a été possible de constater une action synthétique réversible sur le glucose ; la réaction est compliquée par la création d'une substance dont l'activité optique est inférieure à celle du glucose et une correction est nécessaire pour la rotation gauche en liquide diastasique ; néanmoins, il y a un faible accroissement du facteur optique, accroissement qui disparaît quand on dilue sans détruire le ferment.

La solution de glucose était à 60 °/₀ et on a corrigé de la rotation gauche en ajoutant 0,005 aux valeurs initiale et finale.

Expérience X

Facteur initial corrigé	0,524
Après 17 jours	0,538

En diluant 1 centimètre cube à 20 centimètres cubes, le facteur tombe à 0,528 en 24 heures. Le reste est bouilli, étendu à six fois son volume avec de l'eau et fermente 20 jours par le S. Marxianus ; le facteur optique monte à 1,22.

Expérience XI. — On a pris 300 grammes de glucose en solution à 62 °/₀.

Facteur initial	0,526
Après 19 jours	0,537
» 48 »	0,539

Pas de changement appréciable dans le liquide témoin.

Après ébullition et refroidissement, le glucose commence à cristalliser et la moitié du sucre peut être ainsi séparée. Le résidu est dilué, fermenté par S. Marxianus; la déviation est, après fermentation, 0°,44 non corrigée, équivalente à une solution de glucose à 0,266 °/₀, facteur optique 0,025, non corrigé.

Le liquide témoin formait, dans ces conditions, une déviation de 0,044 et avait un facteur optique de 0,145. La différence entre l'opticité du témoin et du liquide d'expérience est bien marquée. La transformation synthétique est faible, mais elle a le même caractère que les changements plus importants observés avec la taka-diastase et l'extrait de levure; elle suffit pour montrer que les enzymes d'origine animal eagissent d'une manière réversible sur les hydrates de carbone, comme les enzymes d'origine végétale.

Résumé

1° L'action synthétique exercée par les extraits de levure, contenant de la maltose, sur le glucose, donne deux bioses isomères, l'un, nouveau, le *révertose*, l'autre, non isolé, est probablement le maltose. Une petite création de dextrine est attribuable à la diastase de l'extrait de levure; 2° la taka-diastase et les enzymes du pancréas ont une action synthétique réversible sur le glucose.

Depuis la publication de mon premier travail, d'autres recherches ont établi le fait d'actions réversibles par les enzymes. Kastle et Lœwenhardt ont montré l'action réversible de la lipase sur le butyrate d'éthyle (*Amer. chem. journal*, 1900, 24, p. 491).

Hanriot (*Comptes rendus*, 1901, t. CXXXII, p. 212), action réversible de la lipase.

Wroblewski (*Bull. Acad. sciences*, Cracovie, 1901, p. 94), action réversible de l'invertase.

Emmerling, action synthétique de l'amygdaline sur le glucose et le glucoside des amandes (*Ber. d. deutsch. Ges.*, 1901, t. XXXIV, p. 3810).

E. Fischer et Armstrong, action réversible de la lactose du kephyr sur l'isolactose, sucre qui formait, par hydrolyse, du glucose et du galactose (*Ber. d. deutsch. Ges.*, 1902, 3146).

Acree et Hinkins (*Am. chem. journ.*, 1902, 370), action réversible de la pancréatine sur le triacétylglucose.

Les enzymes de combat

Par **M. Delbruck.**

(*W. für Brauerei*, 1903, p. 269.)

Dans un article précédent, les enzymes de la levure ont été envisagés au point de vue des sélection, développement et transformation vitale d'une levure de race unique ; ce cas n'est que rarement réalisé en pratique. Dans les fermentations industrielles les levures se trouvent en concurrence, non seulement entre elles mais encore avec les bactéries de tout genre. J'ai montré, dans mes études sur la sélection naturelle, que les races de levure sont en état d'entraîner le développement des races concurrentes et même de faire disparaître celle-ci complètement. Ce fait justifiait l'appellation sélection naturelle, par opposition à la sélection artificielle, celle-ci s'aidant de l'asepsie et des méthodes modernes pour choisir les cellules isolées, comme point de départ d'une culture pure.

Entre autres caractères, j'ai reconnu qu'un organisme est capable d'éliminer les concurrents, lorsqu'il excrète des substances toxiques pour ces concurrents. La levure produit de l'alcool et de l'acide carbonique, tous deux toxiques pour les bactéries lactique et butyrique et pour tous les ferments qui ne peuvent utiliser l'alcool comme aliment. De même, l'acide lactique formé par la bactérie lactique est un poison violent pour le ferment butyrique ; aussi quand la levure et les bactéries lactiques travaillent ensemble, l'alcool, l'acide carbonique et l'acide lactique sont en état de détruire l'ennemi commun, le ferment butyrique.

Mais ce dernier n'est pas non plus désarmé, car d'après d'anciennes recherches de Maerken et de Neale, l'acide butyrique est toxique pour la levure.

D'après ces considérations, l'étude de la signification des enzymes prend un aspect nouveau ; en effet, jusqu'ici nous avons appris à connaître les enzymes comme agents d'assimilation (diastases, peptases, lipases), agents d'énergie (oxydase et zymase); maintenant que la fermentation nous apparaît comme un moyen d'éliminer les ferments étrangers, nous pouvons envisager aussi la zymase comme un enzyme de combat. A la même catégorie appartiennent les enzymes des bactéries acétique et lactique, car l'acide acétique est un antiseptique de première valeur.

On peut se demander s'il ne convient pas d'ajouter d'autres enzymes de combat aux substances sécrétées par les ferments comme enzymes de fermentation et les considérations suivantes me font pencher vers l'affirmative.

L'alcool et l'acide carbonique agissent comme antiseptiques contre certains ferments ; de même, une addition d'acide lactique à un liquide peut arrêter le développement de bactéries butyriques, mais l'action est bien plus énergique si l'on introduit non pas ces substances elles-mêmes, mais les ferments capables de leur donner naissance.

Dù moment qu'un liquide où vit le ferment butyrique se montre beaucoup plus défavorable à la levure que s'il contenait simplement une dose équivalente d'acide butyrique, il faut en conclure que ce ferment fournit des toxiques autres que l'acide butyrique. On doit pouvoir admettre que tous les produits de transformation, résultant de la vie du ferment butyrique, sont nocifs pour la levure et comme toutes les transformations doivent être rapportées à des enzymes, nous sommes amenés à concevoir dans les ferments des enzymes de combat de diverses espèces.

Dans une communication que j'ai faite à Dusseldorf, en 1902 (*Tageszeitung für Brauerei*, 1903, et *Jahrbuch der Vereins der Spiritus-Fabrikanten*, 1903), j'ai appelé l'attention sur la réaction que fournit l'organisme attaqué par des ferments en sécrétant des enzymes, antidotes des toxiques créés par les ferments ; il y a donc là une lutte entre enzymes de combat, les uns venant de l'organisme attaqué, les autres des ferments pathogènes. La vaccination n'est que l'application de ces idées.

Si nous voulons appliquer ceci à la fermentation industrielle, nous devrions d'abord prouver que la levure répond par la sécrétion d'un antidote, à l'infection par un ferment nocif. La démonstration directe n'a pas encore été faite, mais nous connaissons au moins la voie à suivre; en effet, la défense de la cellule est toujours provoquée par l'irritation provenant des toxiques bactériens. Hayduck a montré que l'acide butyrique augmente l'activité de la levure et il croyait pouvoir en conclure que cet acide n'est pas toujours nocif. En réalité, c'est l'irritation causée par l'acide butyrique qui donne une mesure de défense, l'accroissement d'énergie fermentative. H. Lange et moi avons cherché si l'acide butyrique

ne pouvait pas être utilisé, tout comme l'acide lactique, comme antiseptique de fermentation, et nous avons constaté, en effet, qu'une levure encore plus active par une addition d'acide butyrique se conservait plus pure qu'inactive en présence d'acide lactique.

D'autres enzymes de combat appartiennent à la catégorie des peptases. On connaît dans l'organisme humain des anti-toxines qui ont comme rôle de dissoudre les ferments pathogènes, et si ceux-ci sont composés d'albuminoïdes, les antitoxines ne peuvent être que des peptases. Or, la levure a une action peptasique très énergique, et il est permis de penser que les enzymes protéolytiques de la levure fonctionnent non seulement comme agents d'assimilation, mais encore comme enzymes de combat.

Il existe aussi des anti-ferments qui agissent en agglutinant le ferment nocif, c'est-à-dire en l'amenant à former des zooglées, ou encore en coagulant les toxines. La formation de zooglées empêche évidemment la propagation de l'infection. Lindner a montré combien il est dangereux de dégager les sarcines de leurs zooglées et Schönfeld a introduit, pour les ferments de maladie de la vue, la notion de virulence. La sarcine est un ennemi des plus dangereux et des plus difficiles à supprimer en brasserie, mais elle devient surtout malfaisante quand, pour une cause quelconque, elle se répand dans tout le liquide, si, au contraire, elle demeure en paquets volumineux, son développement est réduit et l'on a moins à craindre le trouble de la bière.

Lindner a montré que les traitements trop soigneux de nettoyage pour la levure ont quelquefois de fâcheuses conséquences, les paquets de sarcine étant moins disséminés. D'après des recherches récentes, la levure possède un enzyme coagulant, analogue à la caséase qui coagule le lait.

La question doit être étudiée en comparant la façon dont diverses races de levure combattent les bactéries d'espèce déterminée. On trouvera peut-être ainsi que certaines races luttent pour une peptase en dissolvant les bactéries, tandis que d'autres races triomphent de leurs adversaires en les agglutinant.

Le domaine des enzymes de combat est maintenant très étendu. En nous limitant aux principales substances formées par les levures, en dehors de l'alcool et de l'acide carbonique, nous avons :

1° Alcools supérieurs et glycérine ;
2° Aldéhyde ;
3° De petites quantités d'acides volatils (acides formique et acétique) ;
4° Acides fixes (acide succinique) ;
5° Ethers (acétate et formiate d'éthyle) ;
6° Acide sulfurique ;
7° Produits de transformation des albuminoïdes.

Toutes ces substances devraient être étudiées afin de déterminer si elles peuvent jouer le rôle d'armes de combat au profit de la levure ; en outre, il y aurait lieu de voir si certaines de ces matières sont créées uniquement par la bière, à la suite d'une irritation produite par des bactéries déterminées ou si la levure forme spécialement des produits engendrés par de telles bactéries. Enfin, il faudrait savoir si les différents produits de transformation sont dus à des enzymes naissant pour une protection définie.

Wortmann a récemment défini, très heureusement, le sens biologique de la fermentation, en considérant que la levure produit ainsi simplement des substances destinés à combattre les organismes concurrents. Cette idée sert de base aux travaux de l'Institut de fermentation depuis dix ans : toute l'étude de la sélection naturelle repose sur cette notion, et spécialement Lindner (*W. für Br.*, 1900, p. 173) a montré que, même les cellules de levure mortes, mais contenant encore de la zymase, peuvent aider les cellules vivantes, parce que l'alcool et le gaz carbonique, formés par la zymase, servent de protection.

Il est à remarquer que les levures existant dans la nature, levures de vin ou de fruit, forment beaucoup d'éthers ; or, si les levures de culture, que l'on peut considérer, à certains égards, comme des organismes affaiblis, trouvent une protection dans le milieu spécial qui leur est offert ; il n'en est pas de même pour les levures sauvages, qui doivent pourvoir elles-mêmes à leur conservation et à leur existence. Les éthers constituent peut-être un moyen de défense très efficace.

L'importance de l'acide carbonique, comme moyen de défense augmente, si l'on se rappelle qu'il permet le mouvement des cellules ; celles-ci se disséminent ainsi dans tout le liquide et peuvent agir partout sur leurs concurrents.

Sur l'identité de la respiration anaérobie et de la fermentation alcoolique et l'isolement d'enzymes alcooligénés des cellules de plantes et d'animaux supérieurs

Par **M. Stoklasa**.

(V[e] Congrès de chimie appliquée.)

(*W. für Br.*, 1903, p. 270.)

Depuis Lavoisier, nous savons que l'acide carbonique est un produit de la respiration des plantes et des animaux, mais on ignorait jusqu'ici dans quelles conditions ce phénomène se produisait.

Pasteur et Claude Bernard exprimaient l'hypothèse que la respiration avait pour cause la respiration anaérobie et cette dernière, pour les semences ou les fruits, a été considérée souvent comme une fermentation alcoolique, mais sans qu'une preuve certaine ait jamais été fournie ; mais, il y a deux ans, Emile Godlewski a montré, d'une façon irréfutable, que la respiration intramoléculaire était bien une fermentation alcoolique.

Nous avons considéré la betterave, la pomme de terre, la cerise, la fève et le blé, et nous pouvons vérifier pour les racines, grains ou fruits, la démonstration donnée par Godlewski.

D'après le bilan chimique, les quantités d'acide carbonique et d'alcool formées répondent aux pertes de saccharose et respectivement d'amidon pour la betterave et la pomme de terre.

La quantité de saccharose changé en inverti par la sucrase ou la quantité d'amidon hydrolysé et détruit, après avoir été changé en glucose par la diastase, répond, en réalité, à la perte de matière sèche.

Toutes nos recherches ont été faites dans un appareil particulier, en vue d'éliminer toute intervention microbienne, et nous n'avons conservé comme probants que les essais pour lesquels les cellules sur plaques ou les ensemencements dans du bouillon, d'après la méthode de Fränkel-Hulpe pour les anaérobies, indiquaient l'absence de tout germe sur les betteraves, pommes de terre, etc., utilisées.

D'après nos essais, on doit considérer la *respiration anaérobie des cellules comme une fermentation alcoolique.*

Le mécanisme de la fermentation alcoolique dans les cellules dépend du sucre mis à leur disposition, mais dans tous les cas, les transformations sont les mêmes que dans la fermentation alcoolique due aux levures. Les produits principaux sont, en effet, l'acide carbonique et l'alcool éthylique et les produits accessoires sont en quantité insignifiante, aussi bien pour la respiration anaérobie des cellules que pour la levure.

L'analogie ne s'arrête pas là et nous trouvons entre l'alcool et l'acide carbonique les mêmes rapports pondéraux dans les deux cas.

Pour isoler les enzymes nous avons employé la méthode si générale de Büchner, indiquée par lui pour la séparation de la zymase de la levure.

Le tissu végétal frais, parfaitement exempt de toute altération, est râpé ou broyé, puis mélangé à du sable calciné et refroidi, le tout est soumis à une pression de 250 à 300 atmosphères. Au liquide obtenu on ajoute de l'alcool et de l'éther, ce qui fournit un précipité riche en matière azotée. Pour 500 centimètres cubes de jus, on emploie 400 centimètres cubes d'alcool et 200 centimètres cubes d'éther. Au bout d'un instant, on ajoute de l'éther en excès et on décante le liquide surnageant, on verse encore de l'éther et on décante, puis le précipité est essoré rapidement et séché à 25-30° dans le vide.

Il convient d'opérer, aussi vite que possible, le contact de l'alcool et de l'éther déprimant l'activité de l'enzyme d'une façon très intense.

Le précipité séché est broyé finement et mis en contact avec une solution stérile à 10-15 °/₀ de divers sucres, glucose, fructose, galactose, etc. L'enzyme provoque une fermentation alcoolique, parfois immédiate, mais au plus après 6-12 heures à 25°. On a aussi une fermentation dans des solutions de saccharose ou de maltose à 10 °/₀ et même un enzyme extrait des pommes de terre, du malt vert ou des pois, donne dans l'amidon, au bout de 24 heures, une fermentation alcoolique tumultueuse.

Le début de la fermentation est retardé si l'enzyme a été plus longtemps au contact d'alcool ou d'éther ou si la diastase protéolytique a produit un affaiblissement.

Nous avons pu démontrer l'existence d'enzyme produisant la fermentation alcoolique non seulement dans la respiration intra-cellulaire mais encore dans la respiration normale des plantes. On a isolé des enzymes de diverses graines après qu'elles avaient été stérilisées, pendant 15-30 minutes, dans une solution de sublimé, puis trempées 24 heures. Des enzymes ont été enfin obtenus de feuilles, fleurs et fruits.

Le tableau I montre l'énergie des divers enzymes d'origine végétale :

TABLEAU I

ENZYMES D'ORIGINE VÉGÉTALE. — TEMPÉRATURE 25°

Origine	Poids employé	Sucre	Durée (heures)	CO^2 en grammes	Alcool en grammes	Alcool °/₀ gr. CO^2
1. Betterave . . .	7,0	15 °/₀ glucose	84	0,97	0.95	97,9
2. » . . .	6,0	» »	48	0,635	0,94	148,0
3. » . . .	6,3	15 °/₀ fructose	48	0,49	0,53	108,1
4. » . . .	8,5	10 » glucose	48	0,25	0,37	109,6
5. » . . .	8,1	15 » »	64	0,45	0,54	120,0
6. » . . .	8,6	10 °/₀ fructose	64	0,34	0,42	123,5
7. » . . .	7,4	10 °/₀ glucose	48	0,515	0,534	103,6
8. Pomme de terre .	10,5	» »	72	0,54	0,74	137,0
9. » » .	10,7	5 °/₀ amidon	72	0,88	0,79	89,8
10. Pois	8,3	15 °/₀ glucose	36	0,396	0,409	103,2
11. »	8,2	15 °/₀ fructose	48	0,387	0,427	110,3
12. »	7,7	5 °/₀ amidon	36	0,384	0,423	110,2
13. Malt vert . . .	8,2	10 °/₀ glucose	36	0,925	0,002	108,3

Une question des plus intéressantes est la recherches d'enzyme attaquant les sucres dans l'organisme animal. Depuis que Béchamp (1872), Röhmann et Rajewsky ont démontré la présence d'alcool dans l'organisme animal, on a avancé dans la recherche des causes de la formation de cette substance. Claude Bernard et Lépine ont admis, dans le sang, un enzyme destructeur de sucre; Blumenthal, Oppenheimer et Herzog supposent un tel agent dans le pancréas, et cependant Herzog pense qu'il n'existe aucune expérience certaine sur les transformations du sucre dans l'organisme.

Nos recherches ont eu pour but de comparer les tissus animaux et végétaux donnant lieu à des manifestations parallèles.

Les organes étudiés ont été trempés dans une solution à 0,5 °/₀ de sublimé, puis lavés à l'eau stérile, puis broyés dans l'eau stérile. En présence d'une dose suffisante de glucose et en l'absence d'acide carbonique, une fermentation alcoolique se déclarait par respiration anaérobie.

Par exemple, en opérant avec toutes les précautions aseptiques, et broyant dans une solution à 25 °/₀ de glucose, un cœur, un foie, un poumon, un pancréas, un rein ou un morceau de muscle, et laissant dans une atmosphère d'hydrogène, la fermentation se déclare dans les 24 heures.

Il a été possible d'extraire de tous les organes animaux étudiés, un enzyme de la fermentation alcoolique.

Ces organes, aussitôt retirés du cadavre, sont broyés et mêlés par 2 ou 3 kilogrammes sur le même poids de sable calciné et refroidi. On broie de nouveau mécaniquement le mélange, et on soumet à une pression de 300 kilogrammes. Il faut opérer vite et à une température aussi basse que possible.

Au liquide complètement exempt de matière en suspension, on ajoute de l'alcool absolu et de l'éther jusqu'à formation d'un précipité. Ordinairement pour 350 centimètres cubes de jus, on prend 350 centimètres cubes alcool, puis 300 centimètres cubes éther. Aussitôt le liquide clarifié, on le décante, on le remplace par une ou deux fois autant d'éther que l'on a employé une première fois d'alcool et d'éther. On décante encore et essore le précipité à la trompe ; si le précipité reste plus d'une minute au contact du mélange alcool-éther, l'enzyme est beaucoup affaibli. On sèche finalement à 25-30° dans le vide et on broye finement.

Les précipités contenant une zymase sont de deux espèces, suivant qu'ils ont été obtenus par une pression inférieure à 200 kilogrammes ou comprise entre 200 et 300.

Les premières contiennent peu d'enzyme actif et les phénomènes de fermentation n'apparaissaient pas avant 12 heures. Au contraire, avec une pression de 250 à 300 kilogrammes on a des produits donnant une fermentation alcoolique très énergique.

On emploie pour chaque essai 50 centimètres cubes d'une solution stérilisée à 10 °/₀ de divers sucres, glucose, fructose, galactose, maltose, saccharose, lactose, etc. Les résultats de ces essais sont consignés dans les tableaux suivants :

TABLEAU II

ENZYME DES MUSCLES. — TEMPÉRATURE 37°. — POIDS D'ENZYME 10 GRAMMES

Solution sucrée	Antiseptique	CO^2 total	Alcool formé	Alcool °/₀ de CO^2	Observations
15 °/₀ glucose. . .	—	0,8861	0,9402	112,4	Atmosphère d'hydrogène.
10 » » . . .	0,4 °/₀ thymol	0,7621	—	—	La fermentation s'arrête après addition de 1 c. c. $CaCO^3$.
10 » fructose . .	—	1,1558	0,9982	86,4	
10 » » . .	—	0,3373	0,3386	100,4	L'enzyme avait été séché 4 heures à 100°.
10 » galactose . .	—	1,2875	1,1930	92,6	
10 » saccharose .	—	0,6484	0,5796	89,4	
10 » maltose. . .	0,3 °/₀ thymol	0,5478			
10 » lactose . . .	—	0,6677	0,5314	78,8	

TABLEAU III

ENZYME DU FOIE DE BŒUF. — TEMPÉRATURE 37°. — POIDS D'ENZYME : 10 GRAMMES

Solution sucrée	Antiseptique	CO^2 total	Alcool formé	Alcool °/₀ de CO^2
15 °/₀ glucose	0,4 °/₀ thymol	1,6719	—	—
15 » »	—	1,5783	2,4646	—
10 » rhamnose	—	1,5882	0,4184	—
5 » amidon	—	1,3500	0,9234	—
10 » galactose	0,4 °/₀ thymol	0,8796	—	—
10 » saccharose.	» »	0,2893	—	—
10 » lactose	—	1,0680	0,8996	84,2

TABLEAU IV

ENZYME DU POUMON DE BŒUF. — TEMPÉRATURE 37°. — POIDS D'ENZYME : 10 GRAMMES

Solution sucrée	Antiseptique	CO^2 total	Alcool formé	Alcool °/₀ de CO^2
15 °/₀ glucose	—	1,3304	1,8702	140,5
10 » »	0,4 °/₀ thymol	0,3232	—	—
30 » »	—	0,2250	—	—
10 » lactose	0,4 °/₀ thymol	1,2660	—	—
10 » fructose.	» »	0,2738	—	—
10 » galactose	» »	0,1800	—	—

TABLEAU V

ENZYME DU PANCRÉAS. — TEMPÉRATURE 37°. — POIDS D'ENZYME : 10 GRAMMES

Solution sucrée	Antiseptique	Acide carbonique total	Alcool formé	Alcool % de CO^2	Observations
15 % glucose. . .	0,4 % toluol	5,0945	—	—	Pancréas de porc.
10 » » . . .	—	0,9460	0,2200	—	—
10 » » . . .	0,4 % thymol	0,8057	—	—	—
10 » » . . .	—	1,2434	0,2600	—	Addition de 0,1 gr. K^2CO^3.
10 » » . . .	—	0,9553	0,4200	—	Pancréas de taureau précipité par l'acétone.
5 » » . . .	0,4 % thymol	0,2938	—	—	Pancréas de veau.

Il résulte de ces tableaux que les enzymes isolés de divers organes, muscles, poumon, foie, pancréas montrent une action fermentative variable sur les hydrates de carbone essayés. Pour le lactose, l'action la plus forte est réalisée par l'enzyme du poumon, et pour le glucose et l'amidon par l'enzyme du foie.

Une question des plus importantes se pose maintenant : la fermentation alcoolique observée ne peut-elle être provoquée uniquement que par des enzymes ?

Nous avons employé les méthodes suivantes pour démontrer que dans nos essais la fermentation était bien due aux enzymes isolés :

1° Nous avons prouvé que la fermentation se produit en liquides stérilisés et en présence de 0,4 % toluol ou thymol.

La fermentation est immédiate ou apparaît en tous cas dans les 12 heures.

2° Prenons deux ballons A et B contenant une solution sucrée stérile, et ajoutons A l'enzyme considéré. Quand la fermentation dans A, à 37° a cessé, on fait passer 2 à 3 centimètres cubes de A dans B ; ce dernier a reçu préalablement le même enzyme que A, puis on l'a stérilisé.

L'ensemencement de B par le liquide de A ne donne aucune fermentation en 3-4 jours.

3° Après la fin de la fermentation, et dans les liquides où l'on constatait des bactéries, nous avons fait des cultures de ces germes, et on les a ajoutées à une solution sucrée stérilisée après avoir reçu un enzyme.

Aucune fermentation n'a eu lieu même après 5 jours.

Nous devons ajouter que ces mêmes cultures ne produisent pas de fermentation dans les solutions sucrées non stérilisées.

4° Les enzymes extraits soit des végétaux, soit des organismes animaux, supportent après dessiccation une température de 100° pendant 4 à 6 heures. Même après ce traitement, l'enzyme provoque encore une fermentation sensible.

5° Les bactéries trouvées à la fin des essais et isolées appartiennent aux espèces : bac. Coli commune, bac. subtilis, et bacilles fluorescents. Aucune de ces espèces ne donne une fermentation alcoolique.

En ajoutant à une solution sucrée ayant reçu un enzyme 10 centimètres cubes d'une culture de ces bactéries, le dégagement de gaz carbonique au bout de 12 heures est au plus de 0,08. Les bactéries en atteignent donc leur maximum d'énergie à un moment, 36 heures, où la fermentation due à l'enzyme est presque terminée.

RÉSUMÉ

I. L'existence d'un enzyme analogue à la zymase a été démontrée non seulement dans certains organes végétaux, mais encore dans l'organisme animal.

II. Cet enzyme intervient aussi bien dans la respiration normale que dans la respiration anaérobie.

III. L'alcool et l'acide carbonique sont les produits principaux de la fermentation et les substances formées alternativement sont en quantité inappréciable. Le rapport entre les poids d'alcool et de gaz carbonique est le même que dans la fermentation alcoolique de la zymase ; c'est-à-dire que pour 100 parties de gaz carbonique on a 104,5 p. alcool.

IV. D'après les phénomènes de fermentation, il est visible que les tissus étudiés doivent aussi renfermer d'autres enzymes, invertase, diastase, lactase et maltase.

V. En dehors de ces enzymes, les zymases isolées renferment toujours de la diastase protoélytique, et celle-ci intervient quand la fermentation alcoolique est entravée, en attaquant l'agent de cette fermentation.

Sur les produits d'hydrolyse de l'amidon par l'acide oxalique

Par **M. H. Dierssen**

(*Zeits. für angew. Chemie*, 1903, 121.)

Parmi les nombreux travaux effectués sur la saccharification de l'amidon, nous citerons spécialement les études de Lintner et Düll, opérant l'hydrolyse d'une part avec l'acide oxalique, d'autre part avec l'amylase.

Les produits trouvés par ces auteurs sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Diastase		Acide oxalique	
Amylodextrine	Achroodextrine I	Amylodextrine	Achroodextrine I
Erythro-dextrine	» II	Erythro-dextrine I	» II
—	Isomaltose	» I_α	Isomaltose
—	Maltose	» II_β	—
	—		Glucose

D'après Lintner et Düll, on obtiendrait avec l'acide oxalique 35-40 % de l'amidon à l'état d'isomaltose, et ce sucre posséderait les propriétés suivantes : noir cristallisé, saveur sucrée, très soluble dans l'eau $\alpha_D = + 140°$ et réduction de 80. Celle du maltose étant prise égale à 100, l'isomaltose serait changé en maltose par l'amylase et fermenterait plus difficilement que le maltose.

Lintner et Düll considéraient d'abord leur isomaltose comme identique à celui de Fischer, à cause des propriétés de l'osazone, mais la différenciation dut être faite quand Fischer eut montré que son isomaltose était complètement infermentescible ; depuis, l'existence de l'isomaltose a été fortement discutée et ce fait est qu'un mélange de maltose et de dextrine forme une osazone se rapprochant beaucoup de celle étudiée par Lintner et Düll, et que ce même mélange n'est que peu fermentescible.

Le prof. Ost m'a engagé à vérifier les produits indiqués par Lintner et Düll dans l'hydrolyse de l'amidon par l'acide oxalique. Je rappelle d'abord les propriétés de l'isomaltose, soit d'après Fischer, soit suivant Lintner et Düll :

Fischer	Lintner
Sirop non cristallisable	Sirop non cristallisable
$\alpha_D = + 70°$	$\alpha_D = + 140°$
Infermentescible	Difficilement fermentescible
Soluble alcool à 80 %	Soluble alcool à 80 %
A peine soluble alcool à 95 %	A peine soluble alcool à 95 %
Réduction = 66 %	Réduction = 80-83 %
Osazone facilement soluble	Osazone facilement soluble
Etoilée	Etoilée
Fusion 150-153°	Fusion 150-153°
$\alpha_D = - 20°$	α_D — inconnu

J'ai cherché d'abord une méthode permettant de séparer sûrement le maltose de l'isomaltose. Lintner et Düll ont redissous leur sirop d'isomaltose dans l'alcool méthylique et précipité cette solution par l'alcool méthylique. Ost a montré que, dans ce cas, l'alcool méthylique ne convient pas, car le maltose cristallise à peine de l'alcool méthylique, tandis que les dextrines s'y dissolvent aisément, aussi bien que l'isomaltose. Il a constaté aussi que les fractions à pouvoir rotatoire 140°, qui se montrent homogènes devant le mélange alcoolométhylique, éthylique et eau, se dédoublent aisément par l'alcool éthylique dilué et qu'en lavant à l'alcool méthylique les matières cristallisées, on peut séparer le mieux le maltose des sirops incristallisables.

J'ai suivi dans ma préparation les indications de Lintner ; pour déterminer la matière sèche, j'emploie un petit saccharimètre Balling vérifié, donnant le 1/10 de degré avec certitude. D'après l'origine de la fraction considérée, on déterminait la teneur en saccharose (?) à l'aide des tables de Salomon (*J. prakt. für Chemie*, N. F. 28-82), donnant le poids spécifique des solutions de glucose et de maltose et les nombres ainsi trouvés sont utilisés pour calculer le pouvoir rotatoire spécifique. Pour les fractions dont le poids est inférieur à 3 grammes, on détermine la densité par picknomètre.

Comme d'après Brown, Héron et Salomon, le poids spécifique des produits d'hydrolyse de l'amidon diminue depuis l'amidon jusqu'au dextrose, j'admettais que l'isomaltose devait avoir une densité un peu supérieure à celle du maltose, et cette hypothèse fut confirmée par la détermination directe de densité faite avec un sirop d'isomaltose pur.

Le pouvoir réducteur est déterminé suivant la méthode de Wein, R désignant le pouvoir réducteur, celui du maltose étant pris égal à 100 Pour aucun échantillon de maltose, je n'ai pu trouver un pouvoir réducteur direct supérieur à 97°, fait déjà signalé par Ling et Baker qui trouvent 95,5. Il a donc fallu augmenter de 3,5 % de la valeur, tous les pouvoirs réducteurs déterminés.

La préparation se fait suivant les indications de Lintner : 120 grammes de fécule sont délayés dans 400 centimètres cubes d'eau et 20 centimètres cubes d'une solution à 5 % d'acide oxalique à 65°, réduits en empois, chauffés 1 heure à 1,5 kil. ou neutralisés par le carbonate de calcium et filtrés. 14 opérations semblables ont été faites. Les constantes trouvées sont :

	Dierssen	Lintner
α_D	= 150-187°	142°
R	= 73-33 %	77 %

La réaction à l'iode est plus ou moins rouge brun.

L'auteur fait subir aux liquides hydrolysés une longue série de fractionnements par l'alcool en réglant à la fois la concentration de l'alcool et celle du liquide comme matière sèche ; le fractionnement a été facilité par quelques remarques : on ajoute au liquide de l'alcool jusqu'à commencement de trouble, puis on verse le tout en mince filet dans de l'alcool bouillant ; par refroidissement le dépôt se fait et on peut décanter un liquide clair. Celui-ci est distillé jusqu'au moment où une séparation de sirop va se faire. En laissant refroidir, il se forme deux couches à pouvoir rotatoire différent, et ceci aida grandement à la séparation.

Conclusion. — Il se forme dans l'hydrolyse de l'amidon par l'acide oxalique, en fait de sucres, du dextrose, du lévulose et un dissaccharide, mais pas de maltose. Les propriétés du dissacharide l'identifient avec celui de Lintner, toutefois le mien n'est pas attaqué par l'amylase. Mon isomaltose est fermentescible et son osazone donne une rotation à droite, ce qui le différencie du sucre de Fischer ; cela semble indiquer que mon isomaltose n'est pas un produit de réversion du glucose.

L'isomaltose obtenu est incristallisable, mais il forme avec le dextrose une série de combinaisons cristallisées et ayant comme formule générale : x molécules de dextrose pour 1 molécule d'isomaltose, la valeur de x étant quelconque.

Le *sacch. marxianus* ne fermente pas l'isomaltose ; il permettrait sans doute une séparation plus aisée que les fractionnements.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 10 août. — M. le Président annonce la mort de M. Munier Chalmas, décédé subitement à Aix-les-Bains, samedi 8 août. Il faisait partie de l'Académie depuis le 25 mai dernier. Il s'était fait remarquer par de nombreux travaux de Géologie et de Paléontologie. La séance est levée en signe de deuil après la lecture à la correspondance.

— Sur l'aérodynamique et la théorie du champ acoustique. Note de M. le général Sébert.

— Description d'un nouvel appareil pour la préparation de gaz purs. par M. H. Moissan.

Il faut avoir recour pour obtenir des gaz purs, à la solidification et à la liquéfaction des gaz, et c'est par distillation fractionnée du gaz impur que l'on arrive à obtenir le gaz pur.

— Sur l'analyse mécanique des sols. Note de M. Th. Schlœsing père.

— Sur la mort de M. Prosper Henry. Note de M. Janssen.

M. Prosper Henry est décédé pendant une excursion qu'il faisait en Suisse. D'après les journaux M. Prosper Henry serait mort dans une excursion faite à la Vanoise. Or cette montagne est en Tarentaise, c'est-à-dire en Savoie et non en Suisse. Il s'était fait remarquer surtout par la construction d'objectifs et de miroirs, et par l'initiative de la carte photographique du Ciel, travaux faits en collaboration avec son frère Paul.

— Sur les relations entre les intégrales complètes de S. Lie et de Lagrange. Note de M. X. Saltikoff.

La théorie du champ acoustique et le frottement intérieur des gaz. Note de M. P. Charbonnier.

L'auteur, en appliquant la théorie du champ acoustique au frottement intérieur des gaz, arrive à ce résultat, qu'il n'existe pas, à proprement parler, de propriété physique des gaz, à laquelle ce mot puisse être appliqué. Les mesures, si l'on essaye de déterminer ce frottement, ne font connaître que la valeur de *f*, *coefficient de frottement du gaz sur le solide*, employé comme surface fixe.

— Le cercle de Bishop, couronne solaire de 1903. Note de M A. Forel.

— Sur quelques combinaisons binaires de l'uranium. Note M. A. Colani.

On sait que Uhrlaub a obtenu l'azoture d'uranium par l'action du gaz ammoniac sur le chlorure uraneux. Cette réaction peut être généralisée, mais en remplacant le chlorure uraneux par le chlorure double d'uranium et de sodium. Ainsi le sulfure d'uranium a été préparé en faisant passer un courant de gaz sulfhydrique sur le chlorure double, on peut aussi obtenir ce sulfure en fondant le dit chlorure avec les sulfures de sodium, de magnésium, d'aluminium, d'antimoine, ou le protosulfure d'étain. Le séléniure, le tellurure, l'azoture, le phosphure, l'arséniure et l'antimoniure ont été préparés d'une manière analogue.

— La nature et l'appréciation de la réaction alcaline du sang. Note de M. H. Labbé.

Le sang serait, d'après l'opinion classique, un liquide à fonction acide ; sa réaction alcaline ne serait due qu'à la présence, en quantités notables, de sels minéraux, d'acides polybasiques, en particulier des phosphates et des carbonates. Or, en précipitant les phosphates au moyen du chlorure neutre de baryum, l'on n'observe jamais une disparition complète de l'alcalinité, il se produit seulement une notable diminution de celle-ci. L'alcalinité du sang n'est donc pas due aux sels d'acides polybasiques, elle est la somme de deux alcalinités, dont l'une a bien cette nature, mais dont l'autre est une alcalinité réelle qui ne peut provenir que de bases ammoniacales ou alcaloïdiques dont la présence constante est du reste connue dans le sang.

— Phénols libres et sulfoconjugués. Méthode de dosage. Le soufre dit « neutre » existe-t-il dans l'urine ? Note de M. L. Monfet.

Il résulte de cette note, que l'urine ne contient que des traces de phénols libres, retenus par le noir animal. Les fèces ne renferment pas de phénols sulfoconjugués.

— Une Acrasiée bactériophage. Note de M. Paul Vuillemin.

Un mycétozoaire du groupe des Acrasiées, le *Dictyostelium mucoroïdes* ne s'est, dans les conditions de l'expérience, développé que parallèlement à des bactéries déterminées. Celles-ci n'agissent pas indirectement en modifiant le milieu ; elles servent d'aliment aux corps amiboïdes qui les englobent et les digèrent.

— Sur le passage du Rhin dans la vallée du Doubs et la Bresse pendant le Pliocène. Note de M. le général de Lamothe.

En résumé : 1° Le Rhin a, pendant une longue période, suivi les vallées du Doubs et de l'Allaine, entre Delle et Dôle ; il les a creusées sur une profondeur de 120-130 mètres jusqu'à 15-20 mètres au-dessus du thalweg actuel. La date de ce phénomène peut être facilement précisée. Si les cailloutis d'Azans, dont l'on a reconnu l'identité, avec ceux du Sundgau, sont réellement contemporains des sables de Trévoux, comme l'ont supposé MM. Delafond et Deperet, on doit admettre que l'écoulement du Rhin vers la Bresse avait déjà lieu pendant la période de remblai qui correspond à la formation de ces sables. D'autre part, M. Gutzweiller a montré que, à l'époque des cailloutis de Rheinfelden-Mönchenstein-Schönenbuch-Wenzweiler, le Rhin coulait déjà dans la direction du nord. Le passage du Rhin, par la vallée du Doubs a donc eu lieu pendant le Pliocène moyen et une partie du Pliocène supérieur. Postérieurement à cette époque, la vallée *du Doubs* a encore été creusée de 15 à 20 mètres par le Doubs, et ses affluents remblayés sur 20 mètres avec des matériaux Jurassiens et vosgiens, puis déblayé.

— M. Mossé adresse une note relative à un système de voie auto-motrice permettant aux véhicules de circuler sans le secours de moteurs.

Séance du 17 août. M. le Secrétaire perpétuel rend compte du Congrès de l'Association géodésique internationale, tenu à Copenhague, du 4 au 14 août 1903.

— M. Bouquet de la Grye ajoute quelques mots et M. le Président fait quelques remarques au sujet de ce Congrès.

— Observations spectrales de la comète Borrelly (1903 C). Note de M. Deslandres.

— Sur le phénomène aérodynamique produit par le tir des canons grêlifuges. Note de M. Violle.

— Exemple d'analyse mécanique des sols. Note de M. Schlœsing père.

— Sur le rapport des travaux de S. Lie à ceux de Liouville. Note de M. Saltykoff.

— Les fonctions entières d'ordre zéro. Note de M. Ed. Maillet.

— Sur les intégrales de Fourier-Couchy. Note de M. Carl. Störmer.

— Diagramme donnant les propriétés des aciers au nickel. Note de M. Léon Guillet.

Dans les divers aciers au nickel étudiés, les premiers aciers à structure martensitique sont : l'acier à 0,120 % de C. et 12 % de Ni, et l'acier à 0,800 % de C. et 7 % de Ni.

Les premiers aciers à structure polyédrique sont : l'acier à 0,125 % de C. et 27 % de Ni, et l'acier à 0,796 % de C et 15 % de Ni.

Sur deux axes de coordonnées on porte, d'une part, les teneurs en carbone (Ox) et, d'autre part, les teneurs en nickel (Oy). Les points A, B, A', B', pris convenablement représentent les aciers ci-dessus. Or, la droite AB est le lieu des points correspondant aux premiers aciers martensitiques ; la droite A'B' est le lieu des points correspondant aux premiers aciers polyédriques. Ces deux droites coupent l'axe Ox en un même point : 1,650 % de C. Or, M. Osmond a montré que 1,650 % de C. est le pourcentage le plus favorable à la formation de l'austénite dans les aciers au carbone par trempe spéciale.

La droite AB coupe l'axe des y au point 13, et la droite A'B' au point 29.

— Sur le tétraméthyldiamino-diphénylène-phénylméthane-dissymétrique et le colorant qui en dérive. Note de MM. Granderye et Guyot.

On peut préparer une série de colorants présentant vis-à-vis du diphénylène-phénylméthane, les mêmes rapports que les colorants du triphénylméthane vis-à-vis de ce carbure. On a pu préparer le bleu fluorénique, ainsi qu'un certain nombre de colorants de cette série.

On obtient le tétraméthyldiamino-diphénylène-phénylméthane-dissymétrique en dissolvant la leucobase du vert malachite dans l'acide sulfurique à 1/3 et en traitant par le nitrite de sodium à basse température. Le diazo est décomposé en chauffant à 100°. On obtient ainsi le tétraméthyldiamino-diphénylène-phénylméthane-dissymétrique qui se présente sous la forme de fins cristaux blancs fusibles à 149°, très solubles dans le benzène. Oxydé ce corps donne un colorant non substantif qui teint légèrement les bandelettes mordancées en alumine et en fer, ainsi que la laine. La teinte est d'un violet grisâtre sans brillant.

— Un liquide fixateur isotonique avec l'eau de mer. Note de M. Dekhuyzen.

Pour faire ce liquide fixateur isotonique à l'eau de mer, on prépare 250 centimètres cubes d'une solution à 2,5 % de bichromate de potassium dans de l'eau de mer filtrée. Le poids spécifique en est 1,046 (à 19°) $\Delta = 2°,329$ On y ajoute 25 centimètres cubes d'acide nitrique à 6,3 % (La solution normale de la volumétrie) ; Δ du mélange s'élève alors à 2°,412 ; ensuite on ajoute 34 centimètres cubes d'une solution à 2 % d'acide osmique, Δ est alors abaissé jusqu'à 2°,042 à cause de la grande quantité d'eau introduite. Son poids spécifique est 1,038 gr. à 20° C. Telle est là composition du liquide fixateur isotonique à l'eau de mer.

— De la présence de l'acide lactique dans les muscles des invertébrés et des vertébrés inférieurs. Note de M. J. Gautrelet.

— Sur la présence des microsporïdies du genre *thélohania* chez les insectes. Note de M. Ed. Hesse.

— Sur le développement post-embryonnaire des Ixodes. Note de M. Bonnet.

— M. Auric adresse une note « sur l'existence probable d'un anneau autour de Jupiter. »

— M. de Mokrzecky adresse une note « sur l'emploi de la thérapie intérieure en cas de chlorose et autre maladie des arbres fruitiers et des ceps de vigne. »

Séance du 24 août.— Piles à plusieurs liquides différents avec électrodes métalliques identiques, par M. Berthelot.

Ne pouvant pas donner toujours l'opinion de la *Zeits. f. Electrochemie* qui, du reste, n'analyse même plus les communications de M. Berthelot, nous publierons les principaux passages d'un article qui date de quelques mois et inspiré par la lecture du mémoire de notre collaborateur Naudin sur l'historique de la fixation de l'azote.

Les carottes de Berthelot

« Voici revenue l'époque bénie des jardiniers amateurs, de ceux qui tressaillent en voyant pointer leur gazon, lever leurs pois de senteur.

« Seul peut-être de ces jardiniers amateurs, un homme qui porte un nom illustre, qui est sénateur, qui fut ministre, pleure actuellement des larmes de sang.

« C'est le chimiste Berthelot qui, retiré à Meudon, y jardine à l'aide d'étranges engrais, et a été l'objet, d'un vote au Sénat, qui comporte pour lui, plus que les pertes d'un traitement qu'il accumulait scandaleusement avec beaucoup d'autres.

« Le public n'a vu, dans ce vote, que la perte d'argent. Le vote, au fond, était une flétrissure secrète. Il signifiait que M. Berthelot, comme inventeur, était convaincu de n'avoir surtout découvert que de

grasses sinécures pour lui et ses fils, et que, dans son jardin d'expériences de Meudon, le grand homme n'avait fait pousser que des carottes démesurées . . . .

« Dans une revue illustrée, il fit publier sur lui un article dithyrambique, coupé de nombreuses photographies représentant M. Berthelot prenant une mesure électrique ; M. Berthelot à l'entrée de la tour Berthelot ; M. Berthelot dans un champ d'expériences ; M. Berthelot à la commission des explosifs ; M. Berthelot-ci ; M. Berthelot-là. Le seul qui manquait à l'appel, c'était M. Berthelot plagiaire. . . . .

« Si le grand homme s'était contenté de faire pousser électriquement ses carottes, il serait demeuré célèbre toute sa vie en cumulant ses nombreux traitements. Le malheur est qu'il éprouva le besoin de sortir quatre volumes, sous ce titre : *Station de Chimie végétale de Meudon*, 1883-1899. *Chimie végétale et agricole.*

« Il y énumérait ses soi-disant découvertes, le résultat de ses tintamarresques expériences.

« Le *Moniteur scientifique Quesneville* répondait bientôt par un fulgurant article, au cours duquel, chacune de ces découvertes était rendue à son légitime propriétaire. Cet article mettait Berthelot dans la situation d'un monsieur élégant et considérable par ses relations, et à qui on aurait dit :

« — Votre chapeau est à Jean ; votre pantalon est à Julien... Vous avez pris jusqu'à la montre qui est dans votre gousset.

« Entrer dans le détail des « emprunts » de Berthelot nous obligerait à prononcer bien des mots scientifiques, autant que barbares, et sans aucun sens pour nos lecteurs.

« Ce qu'il nous suffira de constater, c'est que Berthelot n'a jamais osé répondre un seul mot aux grands chimistes qui l'ont accusé de s'être emparé des résultats de MM. Ville et de Thénard, sur les rapports de l'azote et des plantes ; d'avoir cru que c'était l'électricité qui « fixait l'azote sur les plantes » quand le chimiste Jodin découvrit que c'étaient des cryptogames qui jouissaient de cette propriété ; d'avoir aussitôt fait volte-face pour décrire avant tout le monde les susdits cryptogames et de les avoir immédiatement confondus, par une malechance peu commune, avec des espèces ne vivant que dans l'eau ; d'avoir enfin déclaré qu'il avait inventé « l'action de l'électricité silencieuse » découverte par l'abbé Nollet à la fin du dix-septième siècle ! Rien que cela...

« Il était temps, avouez-le, qu'on arrêtât Berthelot ; il aurait fini par découvrir l'Amérique.

« Les plagiats de Berthelot fournissent ainsi la matière de vingt colonnes.

« Et je le répète, il ne s'agit pas de dire ici que nous causons de choses que nous ignorons. Les chimistes qui ont dénoncé les âneries du père Berthelot savent ce qu'ils disent et l'accusé n'a rien allégué pour sa défense.

« La morale du fait suivant est d'ailleurs à la portée de tout le monde. Il est du domaine de l'improbité scientifique ; c'est M. Paul Hubault qui conclut ainsi (*Semaine pharmaceutique*, n° 82, mai 1903) :

M. Marcelin Berthelot avait publié un écrit posthume de Claude Bernard, visant la ruine complète des doctrines de Pasteur, et à l'*insu de celui-ci*. Or, avant de remettre à l'imprimeur le papier de Claude Bernard, M. Berthelot s'était permis environ 75 retouches sur le texte original, ainsi qu'il est résulté de la comparaison faite entre l'article donné par la *Revue scientifique* et le manuscrit ! Ce jour-là, M. Marcelin Berthelot a commis une action inqualifiable.

Et si cela continue, le public scientifique apprendra avec étonnement que M. Berthelot n'a absolument rien fait dont il puisse valablement se prévaloir. M. Berthelot est incapable de s'élever aux idées générales, mais il a le flair du chien de chasse, avec cette différence que le gibier qu'il rapporte, il le garde pour lui. Et on en arrive à être stupéfait de la bêtise de la foule, idolâtre de ce masque derrière lequel il n'y a rien, qu'un intense besoin de réclame.

M. Berthelot est toujours juché sur des tréteaux, en train de faire la parade. . . . .

Cependant, l'horizon s'obscurcit. Un vote parlementaire vient de priver le renard du cumul d'une partie des deniers que lui verse l'Etat ; serait-ce que commence l'œuvre mystérieuse de l'immanente justice ? M. Berthelot peut-être, à son heure dernière, qui n'est plus bien éloignée maintenant, aura la vision de la vérité de ce mot si profond :

Science sans conscience n'est que ruine de l'âme...

. . . .
. . . .
. . . .

— M. Picard fait hommage à l'Académie, du quatrième volume de son Rapport général concernant l'Exposition universelle de 1900.

— M le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance, plusieurs Mémoires de M. le professeur Capellini et notamment des travaux sur les Baleines fossiles trouvées en Italie.

— Observations du Soleil faites à l'Observatoire de Lyon (équatérial Burmer de 0,16) pendant le deuxième trimestre 1903. Note de M. J. Guillaume.

— Sur le problème de S. Lie. Note de M. Saltykoff.

— Sur les intégrales de Fourier-Cauchy. Note de M. Carl. Störmer.

— Sur le rôle des noyaux métalliques des bobines. Note de M. Eginitis.

— Sur la constitution de l'acide phospho-organique de réserve des plantes vertes et sur le premier produit de réduction du gaz carbonique dans l'acte de l'assimilation chlorophyllienne. Note de M. Posternak.

L'acide phospho-organique trouvé par l'auteur dans les graines, tubercules, rhizomes est représenté

par la formule $C^2H^8P^2O^9$. Ce corps chauffé avec les acides minéraux étendus se décompose en inosite et acide phosphorique.

$$3\,C^2H^8P^2O^9 + 3\,H^2O = (CH.\,OH)^6 + 6\,PO^4H^3.$$

Il est tétrabasique et ne possède aucune fonction alcoolique. Sa formule serait donc représentée par le schéma suivant :

$$O\begin{cases} \overset{\displaystyle H}{\overset{|}{CH}} - OPO(OH)^2 \\ \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{CH}} - OPO(OH)^2 \end{cases}$$

qui permet de le considérer comme un acide anhydro-oxyméthylène-diphosphorique. Le composé CHOH à fonction alcolique d'où provient cet acide serait un isomère de l'aldéhyde formique et se sextuplerait en donnant naissance à l'inosite.

— Sur l'équation générale des courbures de fatigue. Note de M. Ch. Henry et de Mlle Joteyko.

Séance du 31 août.— M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance, quatre nouveaux volumes de « l'International Catalogue of scientific litteratur, first annual issue. »

— M. G. Baccelli, nommé correspondant pour la Section de Médecine et Chirurgie adresse ses remerciements à l'Académie.

— Liquide fixateur isotonique avec l'eau de mer, pour les objets dont on ne veut pas éliminer les formations calcaires. Note de M. C. Dekhuyzen.

Voici pour 200 centimètres cubes la formule de ce liquide fixateur : 26,9 cc. de solution d'acide osmique à 2 $^0/_0$ et 173,1 de bichromate de potassium à 2,5 $^0/_0$ dans l'eau de mer.

— M. Belzecki adresse une note « sur la courbe d'équilibre d'un fil flexible et inextensible dont les éléments sont sollicités par la pression d'un remblai. »

CORRESPONDANCE

Saint-Quay, 10 Septembre 1903.

« Cher Monsieur Quesneville,

« Puisque vous avez publié une phrase de ma lettre du 7 août dernier à la suite d'un article de vous, je dois vous déclarer que, tout en maintenant, et mon affirmation que M. Moissan n'a jamais obtenu le diamant artificiel, et mon enjeu, je désirerais compléter ma phrase de ma lettre du 7 août dernier.

« M. Moissan a renouvelé au four électrique une ancienne expérience justement tombée dans l'oubli et par laquelle on avait prétendu avoir fait du diamant. Il y a ajouté une théorie sur l'influence de la pression qui a été démontrée complètement fausse par M. Georges Friedel (*Moniteur Quesneville*, avril 1901, p. 236), mais cette théorie n'a pu changer la nature des produits. Vous faites allusion aux cristaux extraits par M. Ch. Girard, non du carbure de calcium, mais des résidus ferreux qui accompagnent la fabrication de ce produit.

« J'ai eu l'occasion d'examiner ces cristaux, il paraissent en effet indentiques quant à leur forme cristalline et leurs propriétés à ceux dont M. Moissan a donné la description et la figure, mais ils ne sont pas du diamant. Il est probable que le travail d'une commission chargée d'examiner la question serait des plus simples et qu'il suffirait, pour être fixé, de l'examen et de la comparaison des produits obtenus.

« Recevez, je vous prie, l'assurance de mes meilleurs sentiments.

« Charles Combes. »

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-SEPTIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVII[e] — II[e] PARTIE

Livraison 743 **NOVEMBRE** **Année 1903**

SUR LES TENTATIVES DE REPRODUCTION DU DIAMANT

Par M. **Charles Combes**

M. Moissan ayant déclaré à des interviewers qu'il se refusait à accepter le défi de M. Charles Combes [1] de préparer du diamant artificiel devant une commission compétente, nous laissons la parole à notre collaborateur qui montrera pourquoi il a porté ce défi que M. Moissan devait se refuser à relever et pour cause.

N. D. L. R.

Il y a de fortes raisons de penser que le diamant ne peut se produire à une haute température. En ce qui concerne le diamant naturel, la nature des inclusions qu'il renferme s'accorderait mal avec cette hypothèse. Gœppert [2] rapporte plusieurs observations d'inclusions dans lesquels il reconnaît des débris d'origine végétale. Charles Friedel [3] signale l'inclusion de matières charbonneuses et de portions colorées qui s'altèrent à la température d'ébullition du cadmium, soit à 772° ; il en conclut que le diamant ne peut avoir été formé à une température supérieure.

Le diamant chauffé à haute température se transforme en graphite. Toutes les fois que le carbone est mis en liberté à température élevée, c'est sous la forme de graphite, il en est ainsi du carbone déposé par la fonte.

Un argument encore plus probant est que le charbon, lorsqu'il est chauffé, devient conducteur de l'électricité et la conductibilité est d'autant plus grande que la température a été plus élevée ; tandis que le diamant n'est pas du tout conducteur.

L'hypothèse que le diamant a pu se produire sous l'action d'une très grande pression accompagnée ou non d'une forte élévation de température a été émise bien souvent, mais les essais dans ces conditions sont restés peu nombreux à cause des grandes difficultés de l'expérience.

Parmi les essais de reproduction artificielle du diamant antérieurs à ceux de M. Moissan, deux surtout méritent d'être signalés, d'abord parce que leurs auteurs ont prétendu avoir atteint le but, ensuite parce que l'un utilise l'action d'une très forte pression, l'autre la dissolution du carbone dans un métal fondu et que ces deux conditions de l'expérience ont été invoquées, plus tard, par M. Moissan.

En 1880, Hannay [4] communique à la Société royale de Londres les résultats de recherches extrêmement patientes et laborieuses. Son mémoire mérite d'être cité en entier ; les lecteurs en trouveront la réimpression dans le présent numéro du *Moniteur scientifique*.

Hannay chauffe les hydrocarbures (paraffine et huile de Dippel) en présence d'un métal alcalin susceptible de se combiner à l'hydrogène et, en particulier, avec du lithium. Cette opération se fait dans de forts tubes en fer, fermés au moyen d'une soudure autogène, que l'on chauffe à une *chaleur presque rouge*. La pression développée à l'intérieur de l'appareil est telle que les tubes éclatent le plus souvent malgré l'épaisseur de leur paroi (4 à 5 centimètres). L'auteur annonce

(1) *Moniteur scientifique*, septembre 1903.
(2) Voir *Encyclop. chim.*, t. II, complém., 2e part., p. 54. — (3) *Bull. Soc. Chim.*, [2], 41, 100.
(4) *Journ. de la Soc. des Arts de Londres*, 1880 et *Proc. Roy. Soc.*, t. XXX, p. 450, reproduits plus loin p. 788.

qu'il a obtenu des cristaux qu'il a identifiés avec le diamant, ils en ont la dureté et la densité, appartiennent à la forme octaédrique, sont inattaquables par l'acide fluorhydrique bouillant, *n'agissent pas sur la lumière polarisée* et brûlent sur une feuille de platine chauffée au chalumeau. Enfin, il donne l'analyse de sa matière faite sur 14 milligrammes dont une partie seulement était constituée par des cristaux transparents, cette analyse donne 97,85 °/₀ de carbone, résultat satisfaisant eu égard à la petite quantité de matière brûlée.

M. Moissan (1) a essayé, sans y réussir, de refaire les expériences de Hannay, il n'a pu arriver à souder ses tubes sans que tout le liquide contenu à l'intérieur s'échappât.

Après une critique des expériences et des résultats de Hannay, que le lecteur trouvera d'une sévérité exagérée, il s'exprime ainsi :

« Si le corps obtenu par Hannay est bien du diamant, il s'est formé sous pression, comme nous le verrons plus loin, par la solubilité du carbone dans un alliage assez facilement fusible de carbone et de fer et non pas par l'action des composés azotés de l'huile de Dippel. »

Cette explication qui rattacherait les expériences de Hannay à celles que fit plus tard M. Moissan n'est pas admissible. Hannay opérait à une température bien inférieure à celle de la fusion de la fonte. La masse charbonneuse qu'il analysait se trouvait à la partie supérieure du tube qui était placé incliné dans le fourneau, un alliage fondu de fer et de carbone serait tombé au fond.

L'expérience de Hannay était faite bien *réellement* sous une forte pression et à une température modérée, elle reste l'une des plus logiques et des plus sérieuses qui aient été faites en vue de la reproduction artificielle du diamant.

Marsden (2), en chauffant pendant dix heures, à *haute température*, un mélange d'argent et de *charbon de sucre* et *en laissant refroidir lentement la masse fondue*, a trouvé dans le lingot après séparation de l'argent par l'acide azotique, du carbone sous ses trois formes différentes : carbone amorphe, graphite, carbone octaédrique ; le graphite est assez abondant, les cristaux sont microscopiques, les uns transparents, les autres colorés en brun probablement par du carbone amorphe ; ils raient le verre, le quartz, le saphir et brulent dans l'oxygène. Parmi ces cristaux, les noirs sont octaédriques et possèdent des arêtes courbes, l'auteur les considère comme de véritables diamants ; les transparents sont doués d'un vif éclat adamantin, ont un pouvoir réfringent considérable, sont octaédriques, ne présentent pas d'arêtes courbes et *agissent sur la lumière polarisée*.

Voici maintenant ce que dit (3) M. Moissan au sujet des expériences de Marsden :

« Pour en revenir aux expériences de Marsden que j'ai répétées souvent, *je crois* que l'on peut obtenir *parfois*, en opérant ainsi qu'il l'indique, du diamant *noir plus ou moins bien cristallisé*. Ceci peut se produire surtout lorsque l'on chauffe le creuset brasqué au four à vent avec du charbon de cornue. On sait que ce combustible ne laisse que peu de cendres, le feu tombe donc tout d'un coup et, dans ce cas, un courant d'air dû à l'appel violent de la cheminée traverse rapidement le fourneau. Le refroidissement du creuset est brusque. L'argent contenu dans un creuset de Doulton en graphite se refroidit extérieurement ; *il se fait une enveloppe métallique résistante et, au moment où le milieu du creuset, non solidifié, encore liquide, passe de l'état liquide à l'état solide, il augmente de volume, comprime le peu de charbon qui reste encore en solution et qui tend à se déposer. Sous l'action de cette pression, il se produit du diamant noir. Antérieurement à cette période, tout l'excès de carbone s'était déposé sous forme de graphite.*

Nous verrons plus loin que cette expérience de la production du diamant noir dans l'argent donne de bons résultats et d'une façon constante, en soumettant à un refroidissement brusque une petite masse d'argent saturée de carbone. En somme, M. Marsden a pu obtenir du diamant noir, mais accidentellement et sans remarquer le rôle important que jouait la pression. »

Cette longue explication filandreuse ne supporte pas l'examen, il est visible qu'elle est faite pour les besoins de la cause. Marsden n'a-t-il pas pris soin de dire qu'il laissait l'argent se refroidir lentement? Et puis, où M. Moissan a-t-il pris que l'argent augmentait de volume (4) par solidification et comment peut-il résulter une pression de la solidification brusque ? Il réédite ici cette théorie bizarre qu'il a imaginée pour la fonte et l'applique sans modification au cas de l'argent. Je reviendrai d'ailleurs plus loin sur cette extraordinaire théorie.

En somme, l'expérience de M. Moissan ne diffère pas de celle de Marsden et, si elle était susceptible de donner du diamant, ce serait à celui-ci qu'en reviendrait tout l'honneur. Il est d'ailleurs extrêmement probable que ni l'un ni l'autre des deux expérimentateurs n'a obtenu du diamant.

On remarquera que les cristaux transparents de Marsden agissent sur la lumière polarisée.

C'est le caractère commun de tous les cristaux que l'on peut obtenir par la méthode de

(1) *Ann. Chim. et Phys.*, 7e série, t. VIII, 1896, p. 325.
(2) *Chem. Society*, t. XL, p. 682 et *Proc. Roy. Society Edimburg*, t. II, p. 474.
(3) *Loc. cit.*, p. 474.
(4) Il a sans doute confondu ce phénomène avec le rochage.

M. Moissan, soit avec l'argent soit avec la fonte. Examinés au microscope polarisant, ces cristaux présentent le phénomène de la biréfringence, non pas à la manière d'un corps qui ne serait pas homogène, mais comme des cristaux nettement biréfringents.

Voici ce que M. Moissan se contente de dire au sujet des propriétés optiques de ses cristaux (1).

« Examinés à la lumière polarisée convergente, tantôt ces cristaux ne présentent aucun phénomène de coloration, tantôt ils prennent des teintes faibles; (certains diamants naturels présentent des phénomènes de coloration beaucoup plus intenses). Ces colorations s'expliquent par la pression nécessaire à la fabrication. »

Il convient de rappeler ici que lorsque certains diamants présentent des phénomènes de biréfringence, c'est seulement un phénomène limité à une portion du cristal, généralement autour d'une cavité ou inclusion, c'est une biréfringence locale et accidentelle et qui ne peut être confondue avec la véritable biréfringence d'un cristal.

De plus, l'examen en lumière convergente pour les cristaux aussi petits et aussi minces ne peut rien donner, c'est en lumière parallèle qu'il convient de les observer, ils présentent alors les extinctions très nettes qui caractérisent les cristaux biréfringents.

L'analyse des cristaux transparents ne donne pas de résultats plus concluants que les propriétés optiques. Voici (2) comment cette analyse est présentée par l'auteur : 0,0155 gr. de matière contenaient *environ* 1/10 *de diamant noir qu'on n'a pu séparer*, le reste était formé de diamants transparents renfermant *un assez grand nombre de diamants à crapauds.*

Cette matière soumise à l'analyse donne lieu aux chiffres suivants :

Tare de la nacelle avant l'expérience	3,2928 gr.
» » après »	3,3058 »
» » vide	3,3083 »
Tare des tubes à potasse avant l'expérience	2,8307 »
» » » après »	2,7811 »

D'après ces chiffres, le poids de la matière combustible dans l'oxygène était de 0,013 gr. L'acide carbonique recueilli pesait 0,0496, *théoriquement on aurait* 0,0476. Il restait dans la nacelle un résidu de 0,0025.

On comprend que l'analyse soit présentée sous cette forme et que l'on déduise le poids des cendres du poids de la matière soumise à la combustion, lorsque, comme dans les expériences de Dumas et Stas et dans celles de Friedel, il s'agit de déterminer le poids atomique du carbone; mais ici il s'agit de trouver la composition élémentaire d'une substance encore inconnue et il aurait fallu dire : Le poids de la matière soumise à la combustion est 0,0155 gr. ; le poids théorique d'acide carbonique correspondant est 0,0568 (et non 0,0476), on a trouvé 0,0496. Le poids des cendres résiduelles a été 0,0025 gr., d'où la composition suivante pour la matière considérée

Carbone	87,09 %
Cendres	16,12 »
	103,21 %

la somme donne un excès de 3,21 %.

Conclure de cette analyse que la substance est du diamant peut paraître imprudent. L'analyse de la matière de Hannay donnait des résultats bien meilleurs.

Je reviens maintenant au rôle de la pression dans les expériences.

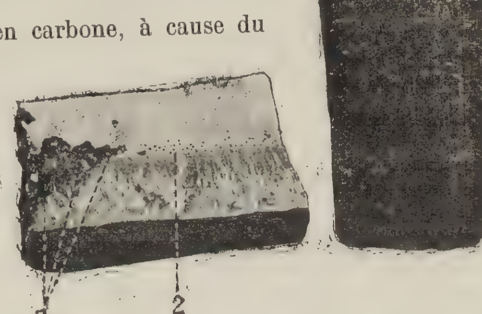
M. Moissan insiste pour ainsi dire à chaque page de ses mémoires sur le rôle de la pression (3), pour lui c'est le point capital, si ses devanciers n'ont pas réussi, dit-il (4), c'est parce qu'ils ont *méconnu* l'influence de la pression.

Afin de démontrer l'intervention d'une *énorme* pression dans ses expériences, l'auteur imagine la théorie suivante (5). De même que l'eau, dit-il, la fonte augmente de volume au moment de sa solidification. Le refroidissement brusque du culot de fonte amène la formation à la surface extérieure, d'une couche solide et résistante, par suite de l'augmentation de volume de la partie interne au fur et à mesure de la solidification, il se produit une très forte pression sur la fonte encore liquide qui occupe le centre et sous cette action le carbone se dépose sous forme de diamant. Cette théorie, par trop simpliste, ne résiste pas à l'analyse. M. Georges Friedel en a fait justice par une démonstration irréfutable (6). Même si la fonte augmentait de volume par solidification, il ne pourrait y avoir de pression à l'intérieur du culot brusquement refroidi.

(1) *Loc. cit.*, p. 359.
(2) H. Moissan. — *Ann. Chim. et Phys.*, 7e série, t. VIII, p. 550-556.
(3) *Loc. cit.*, p. 522.
(4) *Agenda du chimiste*, 1894.
(5) *Loc. cit.*, p. 524.
(6) *Mon. Scient.* 1901, p. 236.

Il n'était cependant pas inutile d'avoir une confirmation expérimentale de la démonstration de M. G. Friedel dans les conditions essentielles de l'expérience de M. Moissan.

L'expérience suivante a été faite sur ma demande dans les usines de la Société électro-métallurgique française, à La Praz. Une charge de barres de fer d'une grande pureté a été placée dans un four électrique, fondue et fortement carburée à la haute température de l'arc électrique. Le produit a été coulé par lingots d'une centaine de kilogrammes dans des lingotières métalliques refroidies extérieurement. La figure ci-contre montre la section d'un lingot de 90 kil. [1] ainsi obtenu. On voit nettement, au-dessous d'une couche solide extérieure, l'entonnoir de retassement 1 et les marques de retraits successifs de la fonte par suite de la solidification. Il est évident qu'elle diminue de volume en changeant d'état physique.



La fonte est blanche malgré sa forte teneur en carbone, à cause du refroidissement brusque. Le centre du lingot, refroidi plus lentement, a donné lieu à un abondant dépôt de cristaux de graphite 2.

L'analyse et la détermination des produits que l'on peut retirer de ces lingots fera l'objet d'un autre article.

Comme conclusion :

Dans les expériences de M. Moissan, la pression ne joue aucun rôle ; contrairement à son affirmation.

Ni les propriétés optiques, ni l'analyse des cristaux obtenus par ce chimiste (p. 787) ne permettent de croire qu'ils constituent du diamant.

Ci-joint la reproduction des communications de Hannay.

Le Diamant artificiel

Dans la séance du 26 février 1880, tenue par la Société royale de Londres, M. J.-B. Hannay a lu une notice préliminaire sur ses essais couronnés de succès pour produire le diamant artificiel.

En poursuivant ses recherches sur la solubilité des solides dans les gaz, M. Hannay remarqua que plusieurs corps tels que la silice, l'alumine et l'oxyde de zinc, qui sont insolubles dans l'eau, aux températures ordinaires, se dissolvent en grande partie lorsqu'ils sont traités par l'eau à l'état gazeux à une très forte pression. Il pensa alors qu'on pourrait trouver un dissolvant pour le carbone, et il lui parut probable que le carbone se déposerait à l'état cristallin, alors qu'une solution gazeuse fournit presque toujours un solide cristallisé en se séparant de son dissolvant ou en en abaissant la puissance. Après un grand nombre d'expériences, l'auteur trouva que le carbone ordinaire, tel que le charbon de bois, le noir de fumée ou le graphite, n'étaient pas attaqués par les dissolvants les plus probables, et que l'action chimique, dans ce cas, s'opérait au lieu de la solution.

Il remarqua, toutefois, une réaction curieuse qui lui parut devoir donner du carbone à l'état naissant condition dans laquelle il serait facile de le dissoudre. Lorsqu'un gaz contenant du carbone et de l'hydrogène est chauffé sous pression, en présence de certains métaux, son hydrogène est attiré par le métal et son carbone est mis en liberté. Ce fait, comme le fit observer le professeur Stoker à l'auteur, peut s'expliquer par la découverte des professeurs Liveing et Dewar, suivant laquelle l'hydrogène possède, à des températures très élevées, une très grande affinité pour certains métaux, surtout pour le magnésium, avec lequel il forme par suite, des composés extrêmement stables.

Lorsque le carbone est dégagé de l'hydrocarbure en présence d'un composé stable contenant de l'azote et que le tout est chauffé à une chaleur presque rouge et sous une très haute pression, le carbone est si énergiquement attaqué par le composé azoté qu'on l'obtient sous la forme d'un diamant clair et transparent. La grande difficulté consiste à construire un récipient assez solide pour supporter l'énorme pression et la haute température nécessaires pour l'opération, car des tubes construits d'après les principes du canon de fusil, avec 12 millimètres d'ouverture et 10 centimètres de diamètre extérieur, éclatent neuf fois sur dix.

Le carbone obtenu dans les expériences réussies est aussi dur que le diamant naturel ; il raie tous les autres cristaux et n'affecte pas la lumière polarisée. M. Hannay a obtenu des cristaux à faces courbes qui appartiennent à la forme octaédrique, et le diamant est la seule substance qui cristallise de cette manière. Les cristaux brûlent facilement sur une feuille mince de platine au-dessus du chalumeau et ne laissent pas de résidu. Après deux jours d'immersion dans l'acide fluorhydrique, ils ne présentent

---

(1) Ce lingot est exposé dans les bureaux du *Moniteur scientifique* à la disposition de M. Moissan.

aucun signe de dissolution, même lorsqu'on fait bouillir l'acide. Si l'on chauffe un éclat de ces cristaux dans l'arc électrique, il devient noir, — réaction très caractéristique du diamant.

Enfin on construisit un petit appareil pour effectuer la combustion des cristaux et déterminer leur composition. On se servit de la méthode ordinaire d'analyse organique : les cristaux de diamants furent placés sur une feuille mince de platine chauffée au rouge par un courant électrique, et la combustion fut opérée dans l'oxygène pur. On obtint le résultat suivant : l'échantillon de 14 milligrammes contenait 97,85 $^0/_0$ de carbône, détermination aussi approximative que possible, vu la petite quantité de cristal mise à la disposition de l'expérimentateur. L'auteur se propose de donner une description complète et détaillée de l'appareil et de toute les analyses dans un Mémoire prochain.

Postérieurement à sa communication, M. Hannay a écrit à la Société royale pour annoncer qu'il avait oublié de mentionner dans sa notice préliminaire que le poids spécifique du diamant qu'il a obtenu s'élevait jusqu'à 3.5. Cette détermination avait été faite par flottaison et en employant un mélange de bromure et fluorure d'arsenic.

Cette découverte, fort intéressante au point de vue scientifique, n'a pas plus d'importance pour ceux qui exploitent les diamants que pour ceux qui en possèdent. M. Hannay a envoyé à ce sujet une lettre qui a été imprimée dans le *Times* et dans laquelle il s'exprime ainsi :

« Je ne m'attends pas le moins du monde à ce que ma découverte ait la moindre influence sur le commerce des diamants, car le procédé pour obtenir de très petites quantités d'une substance égale au diamant commun appelé *boart* est si coûteux, qu'il ne servira jamais qu'à une simple expérience de laboratoire. »

(*Journal de la Société des Arts de Londres.*)
(*Moniteur scientifique*, 460e livr., avril 1880, p. 474).

De la formation artificielle du diamant

Mémoire lu à la Société Royale par J.-B Hannay. — Résumé fait par l'auteur.

Dans une note préliminaire que la Société Royale m'a fait l'honneur de publier dans ses *Proceedings* [1], j'ai donné un résumé très succinct des expériences qui m'ont conduit à la production du charbon cristallisé. J'ai l'honneur aujourd'hui de présenter à la Société un exposé détaillé de la méthode et des résultats.

Dès le mois de septembre 1879, je cherchais un dissolvant pour les métaux alcalins, et mes recherches avaient porté sur plusieurs gaz et liquides, mais invariablement j'avais reconnu que lorsque le dissolvant parvenait à l'état de gaz permanent, il s'ensuivait une réaction chimique. C'est ce qui se produisait même avec les hydrocarbures, le métal se combinant à l'hydrogène et laissant le carbone libre. L'esprit de paraffine, bouillant à 75 degrés, m'a servi d'abord dans ces expériences ; cet esprit renfermait une proportion considérable d'oléfines ; néanmoins, ces hydrocarbures, non saturés, paraissaient se décomposer de la même manière. Ces expériences se firent dans des tubes épais, de cristal résistant, de 1 millimètre à 1,5 de diamètre intérieur et de 10 à 15 millimètres de diamètre extérieur.

Le métal alcalin qui décompose l'hydrocarbure retient une certaine quantité d'hydrogène pur, qu'on peut déterminer en faisant le vide avec une pompe Sprengel. Un morceau de sodium à l'état de fusion fut soumis cinq heures à l'action d'une pompe Sprengel, et lorsque depuis une heure il ne se dégageait plus d'hydrogène, on en introduisit un morceau dans un tube avec de l'esprit de paraffine et on chauffa pendant deux heures : une quantité considérable de charbon se déposa, et on put retirer du sodium trente et une fois son volume d'hydrogène.

L'expérience fut répétée plusieurs fois, et l'on obtint des quantités d'hydrogène variant de dix-sept à vingt-cinq fois le volume du métal. Le charbon déposé sur le tube a la forme d'écailles dures, et, quand le sodium s'oxyde lentement et est dissous dans l'eau, on obtient souvent des écailles très dures de charbon. C'est cette réaction qui a servi de point de départ à mes travaux.

Comme le potassium est un métal d'affinités plus puissantes, je pensais que son action sur la paraffine me donnerait encore de meilleurs résultats mais ici je fus désappointé. Parfois son action était très grande, mais il semblait se combiner avec quelque substance dans le tube pour donner des composés noirs, ne renfermant pas de charbon dur. Quelques expériences en fournirent un peu, mais les résultats furent bien inférieurs à ceux du sodium. J'essayai ensuite le lithium ; il donna des résultats beaucoup plus satisfaisants.

Après avoir exposé ses expériences sur les solutions gazeuses, l'auteur du Mémoire continue. — Le résultat général à déduire de ces expériences est que le pouvoir dissolvant de l'eau se trouve déterminé par deux conditions : 1° la température ou la force vive moléculaire ; 2° le rapprochement des molécules sous pression, qui semble donner la puissance de pénétration. Il résulte de ces observations que si un corps a une action dissolvante sur un autre, sans réagir sur lui chimiquement, cette action dissolvante peut s'accroître indéfiniment, si l'on accroît indéfiniment la température et la pression du dissolvant.

Dans la nature, la température s'est trouvée, à une époque, plus élevée que celle que nous pouvons produire artificiellement, et la pression que l'on rencontre à une profondeur de deux cents kilomètres dépasse celle à laquelle peuvent résister les enveloppes métalliques de nos vases. On voit donc que si dans la nature il a pu se produire un pouvoir dissolvant presque illimité, nous ne sommes pas encore en état de reproduire artificiellement ces conditions. On pourrait faire beaucoup si la pression seule augmentait le pouvoir dissolvant, mais la pression n'agit en tenant les molécules rapprochées les unes

---

(1) L'extrait de cette note est celui reproduit ci-dessus.

des autres que si elles possèdent une grande force vive, et cette dernière ne peut s'obtenir que par une haute température.

Les tubes de cristal ne pouvant convenir à ces réactions qui exigeaient la température du rouge et une pression très élevée, il fallut recourir aux tubes de fer, et j'entrepris une série de tentatives pour dissoudre le charbon dans divers dissolvants gazeux. La difficulté de fermer les tubes de fer comparés aux tubes de verre me fit essayer diverses méthodes que je dois décrire ici. Les tubes étaient d'épaisses conduites d'eau de 50 centimètres de long, 2 centimètres 1/2 d'épaisseur et 1 centimètre de calibre intérieur.

Ils étaient garnis d'un tampon et d'un écrou fileté très bien ajusté. Je plaçais dans le tube du charbon de bois en poudre, dont toutes les matières inorganiques avaient été enlevées par une immersion dans les acides chlorhydrique ou fluorhydrique et un lavage dans l'eau, et je remplissais le tube aux deux tiers d'esprit de paraffine. Le tampon fileté était recouvert d'un lut de silicate de soude et de bioxyde de manganèse, et, après quatre heures de séjour dans un four à réverbère, il n'y avait plus ni liquide ni gaz dans le tube, le lut ayant coulé. Un second tube semblable fut garni d'un tampon avec une rondelle de cuivre : on polit l'extrémité du tube, mais la fermeture céda et il n'y eut aucun résultat

J'essayai avec le même insuccès de luter avec de la baryte, de l'argile, de l'asbeste et autres substances mêlées à du silicate de soude. Une rondelle d'argent fournit une fermeture relativement étanche, mais une seule fois Il semblait donc que les bouchons filetés ne pouvaient donner de bons résultats, et il fallut recourir à une autre méthode. Après avoir introduit les substances, j'enfonçai dans le tube une balle de fer, de manière à former une fermeture étanche. L'extrémité du tube fut soumise à la compression d'un laminoir pour en diminuer le diamètre intérieur et tournée bien également à l'intérieur. La balle de fer était alors tirée en haut, grâce à un fil métallique et lutée avec du silicate de soude et du bioxyde fin de manganèse Je m'attendais à ce que la pression eût pour effet d'assurer ce mode de fermeture, mais le fer céda sous l'action de la chaleur, et la balle fut projetée avec une forte explosion.

Après avoir essayé plusieurs autres méthodes de fermeture — filetage extérieur et tampon d'argile recouvert de métal fondu — j'arrivai à cette conclusion que je ne réussirais qu'en soudant l'extrémité ouverte du tube. Toutes les fois que cette soudure a été faite convenablement, elle a invariablement réussi, et c'est à cette seule méthode que j'ai eu recours dans mes expériences ultérieures. Elle exige beaucoup d'habileté dans l'ouvrier, et on en trouvera à peine un sur cent qui puisse en garantir le succès.

Le fourneau qui servait à mes expériences était un four à réverbère mesurant 2 mètres de long (à l'intérieur), sur 60 centimètres de large ; la grille avait 38 centimètres, le pont 23 centimètres ; le dôme était incliné vers le tuyau, et les gaz de la combustion avaient leur sortie au niveau du laboratoire, de manière à maintenir l'égalité de température. Les parois avaient 23 centimètres d'épaisseur et le dôme était recouvert de briques cuites de 10 centimètres.

Trois tubes de 50 centimètres × 2 centimètres 1/2 × 1 centimètre, étaient garnis de la manière suivante :

N° 1. 3	grammes de sodium,	rempli	aux	3/4	d'esprit de paraffine
» 2. 2	»	»	»	2/3	»
» 3. 3	»	»	»	3/5	»

En chauffant ces trois tubes dans le four à réverbère, le n° 1 fit explosion avant qu'on ne fût à la température du rouge, car la température ne pouvait s'élever plus haut, et les n^{os} 2 et 3 furent refroidis lentement après être restés quatre heures dans le four. Ouverts le jour suivant, le n° 2 renfermait un peu de charbon en écailles, mais le n° 3 n'en renfermait presque pas, et tout le liquide s'était transformé en gaz qui s'échappèrent. Les ouvriers avaient remarqué que l'intérieur du tube était plus dur à travailler que l'extérieur, et je pensai (je reconnu plus tard l'exactitude de cette opinion) que le fer avait été carburé et converti en acier. Il semblait alors que le fer se fût emparé du charbon libre.

Voilà le résumé d'un grand nombre d'expériences préliminaires faites avec différents tubes : le fer employé pour ces tubes était de l'espèce connue sous le nom de fer *Lowmoor*, très pur et très résistant ; un fragment enlevé à l'intérieur et soumis à l'analyse donna 2,17 % de charbon.

L'insuccès des tentatives précédentes me ramena à mon idée première, de dissoudre le charbon dans un mélange gazeux, et, au bout de quelques expériences, je songeai à employer l'huile de baleine. Le produit de la distillation de cette huile renferme des bases azotées qui me parurent fournir le dissolvant convenable. MM. John Poyutes et fils, de Glasgow, en mirent à ma disposition une quantité considérable que je fis distiller ; la portion bouillant entre 115° et 150° fut isolée et rectifiée par un passage sur de la potasse caustique solide, puis sur du sodium.

Lorsque je me fus assuré qu'il ne s'y trouvait ni humidité, ni oxygène, ni sulfure, j'en remplis un tube de 7 centimètres × 50 centimètres × 1 centimètre, avec un peu de poussière de charbon de bois, et le tout fut soudé solidement Je reconnus que le liquide azoté avait une action inférieure à celle des hydrocarbures, car au contact du fer chaud il brûle, et comme le tube était d'un grand diamètre il était difficile d'en refroidir l'extrémité inférieure.

Pour le souder, il avait été dressé debout à l'intérieur d'un tube rempli de glace, et l'extrémité supérieure traversait le fond de la forge où on le chauffait le plus rapidement possible jusqu'à la température de soudure. Une fois le tube soudé solidement, on le maintenait quatorze heures au rouge, puis on le laissait refroidir : en l'ouvrant, on observait un grand dégagement de gaz : le charbon avait été dissous jusqu'à un certain point et on en trouvait quelques petits fragments très durs. On observait même au microscope une légère différence selon les échantillons de charbon de bois employés ; il était brillant d'aspect. Un autre tube de mêmes dimensions et même contenance, fermé de la même manière, éclata au bout de huit heures de chauffe.

J'ai fait remarquer qu'un tube ayant servi une fois se trouvant partiellement carbonisé ne pouvait

resservir ; c'est pour cela que je n'ai pas confiance dans la résistance de la fonte ou de l'acier aux grandes pressions à la température du rouge. Cependant, comme plusieurs de mes amis me conseillaient des tubes de ces matières, je fis faire un tube de fonte de 9 centimètres × 60 centimètres × 2 centimètres, que je remplis aux deux tiers de son volume, d'huile de baleine distillée et de charbon, et que je fis souder. La soudure finit, après quelques tentatives, par réussir, et le tube fut porté lentement dans le fourneau à la température du rouge.

Il y avait une heure qu'il chauffait lorsqu'il fit explosion avec un bruit terrible, renversant les parois du fourneau et le démolissant complètement. Le tube avait été brisé en petits fragments. Dans la pensée que cela était peut-être dû à une mauvaise coulée, j'en essayai un autre ; mais il laissa tout fuir, et fut vide avant que la température voulue fût atteinte. Un troisième tube de la même matière éclata comme le premier, mais le fourneau avait été reconstruit avec de gros blocs de haut-fourneau, et cette fois il ne fut pas renversé. Il fallait rejeter la fonte ; les essais se firent avec des tubes d'acier. J'avais fait faire plusieurs tubes dans les meilleurs maisons du royaume, en acier Bessemer, Martin, et au creuset, mais ils présentèrent les mêmes défauts que les tubes de fonte, à un degré moindre, il est vrai.

La difficulté que l'on rencontre à faire une bonne soudure avec des tubes de fonte et d'acier s'oppose à leur emploi dans ces expériences. De cinq tubes d'acier, dont plusieurs avaient été faits avec les meilleures matières par MM. Cammell et Comp., un seul conserva complètement les substances. Trois éclatèrent dans le fourneau, et le quatrième laissa tout partir par porosité. A la fin, sous ces chocs répétés le haut du fourneau s'écroula. La tension continuelle des nerfs, la surveillance qu'exigeait le maintien de la température du fourneau, la surexcitation produite par l'explosion, m'avaient mis dans un état nerveux d'affaissement extrême, et, lorsqu'une explosion se produisait, elle agissait assez fortement pour amener une faiblesse.

On trouve ensuite le résumé de plusieurs expériences qui pourtant ne furent pas heureuses.

Je pensai que je devais abandonner mon entreprise ou reprendre mes expériences en agrandissant le fourneau et les tubes, mais les tubes de 50 centimètres ayant un diamètre plus grand que 10 centimètres ne pouvaient être bien fermés par la soudure. Comme quelques-uns cependant paraissaient tenir, je résolus de continuer avec l'appareil que j'avais à ma disposition ; un tube de 50 centimètres × 10 centimètres × 1 centimètre fut garni de 4 grammes de lithium et d'un mélange de 10 % d'esprit de paraffine et de 90 % d'huile de baleine, soigneusement rectifiée ; j'avais été conduit à ces proportions en observant que les tubes renfermant plus d'huile de baleine avaient éclaté.

Le tube fut fermé, non sans grande difficulté, chauffé quatorze heures, puis refroidi lentement. En l'ouvrant, une grande quantité de gaz se dégagea et il resta fort peu de liquide. A l'extrémité du tube la plus élevée dans le fourneau, le tube étant placé obliquement, se trouvait une masse dure et polie adhérente aux parois du tube et en recouvrant complètement le fond. Comme jusqu'ici je n'avais jamais obtenu de produits solides d'une seule pièce, je voulus l'examiner, et je fis briser l'autre extrémité du tube. Cette masse était entièrement noire ; on l'enleva avec un ciseau, elle parut composée principalement de fer et de lithium ; je la mis à part pour l'analyser. Je la pulvérisais dans un mortier lorsque je m'aperçus que certaines portions étaient très dures sans cependant résister au coup de pilon. En regardant plus attentivement, je reconnus un grand nombre de parcelles transparentes adhérentes au pilon, et en les triturant, je parvins à les isoler de la matière noire. Je finis par reconnaître du charbon cristallisé exactement semblable au diamant.

Je décrirai plus loin les analyses, etc. Mais je veux continuer ici l'exposé de mes expériences.

Deux tubes furent disposés de la même manière que le précédent, mais l'un d'eux éclata et le second laissa fuir les gaz, si bien qu'il n'y eut pas de réaction. Deux autres tubes furent préparés, mais on les abima en les soudant, et lorsqu'on eût enlevé la portion brûlée, le reste se trouva trop court. J'eus beaucoup de mal à obtenir trois tubes bien soudés, dans lesquels j'enfermai les trois métaux alcalins avec un mélange de 20 % d'huile de baleine et de 80 % de paraffine. Tous les trois résistèrent, et lorsqu'on les ouvrit celui qui renfermait le potassium avait eu seul une fuite. Cependant les résultats ne furent pas satisfaisants, le tube de sodium renfermait seulement des écailles molles de charbon, et les deux autres n'étaient guère mieux. La réaction n'avait pas paru se produire aussi bien que précédemment dans le tube de lithium, puisque la masse était molle et friable. Pourtant, à s'en rapporter aux premières expériences, le lithium semblait donner les meilleurs résultats.

Une suite d'échecs m'attendait alors. Huit tubes éclatèrent ou eurent des fuites, et dans une explosion, une partie du fourneau où deux tubes chauffaient à côté l'un de l'autre fut détruite, et un de mes ouvriers blessé. En outre, deux tubes furent perdus en les soudant.

Je fis encore cependant quatre expériences, et l'une, pour laquelle j'avais employé 90 % d'esprit de paraffine et 10 % d'huile de baleine, me donna un peu de diamant, mais dans un état plus délié et formant une masse moins dure que les autres fois.

Dans une autre série de six expériences, je crus d'abord que deux avaient réussi, mais je reconnus plus tard que, pour l'une d'elles, il n'en était rien ; la matière transparente était siliceuse, insoluble à froid dans l'acide fluorhydrique, elle s'y dissolvait par l'ébullition.

L'incertitude dans le succès de ces expériences et le prix de revient considérable de ces tubes de fer forgé m'engagèrent à retourner à l'emploi de l'acier, et MM. Cammel et C[ie] m'ayant préparé des tubes, je les essayai, mais le résultat fut le même : ils éclatèrent au rouge. Leur explosion est plus dangereuse que celle des tubes de fer enroulé, car ceux-ci se fractionnent rarement et se contentent de se fendre et de s'ouvrir un peu. Je m'aperçus que l'emploi de l'acier exposait à un autre danger que je n'avais pas prévu ; après avoir foré un de ceux-ci qui s'étaient bien comporté à la chaleur, au moment où l'on brisait la croûte intérieure, les gaz se dégageant firent éclater le tube ; l'ouvrier qui le forait y eut pu perdre la vie, mais, heureusement, il se trouvait à l'extrémité du tube, et les fragments furent projetés latéralement, il ne fut pas atteint.

Sur vingt expériences, je n'en ai que trois qui aient réussi. L'identification des cristaux obtenus et du charbon était assez facile, mais j'étais anxieux de m'assurer si c'était du charbon pur ou un composé du charbon et de quelque autre élément, et c'est vers ce but que tendirent mes autres expériences.

Une partie de la matière obtenue dans la première expérience qui ait réussi fut pesée après avoir été débarrassée de toutes les substances étrangères adhérentes, et placée dans une petite nacelle de platine, formée d'une feuille mince, dont les extrémités portaient deux gros fils de platine fixés à l'intérieur d'un large tube de verre. A l'aide de bouchons en caoutchouc on mit le tube en communication d'une part avec un gazomètre plein d'oxygène et de l'autre avec une série de flacons de potasse. L'oxygène se desséchait sur la potasse caustique solide avant d'entrer dans le tube, et à sa sortie dans les flacons.

Le charbon pesait 14 milligrammes, les flacons de potasse furent pesés, puis on envoya un courant d'oxygène dans l'appareil, et les fils de platine furent réunis à une batterie assez puissante pour amener la nacelle au rouge brillant. Au bout de quelques minutes on arrêta le dégagement d'oxygène, et pesant la potasse, on reconnut que son poids avait augmenté de 1 milligramme L'opération fut renouvelée sans qu'on observât de nouvelle augmentation de poids, l'humidité ayant disparu complètement la première fois. Le charbon fut alors placé dans la nacelle et on fit passer un courant lent d'oxygène, puis la nacelle fut rougie par la pile jusqu'à ce que tout le charbon eût brûlé : alors le courant fut interrompu, mais on continua à faire passer l'oxygène pendant plus de quinze minutes.

La potasse fut enlevée et pesée. On la replaça et l'on fit repasser le gaz pendant dix minutes pour s'assurer que tout l'acide carbonique avait été expulsé, et on la repesa. Il y avait une diminution de poids de 0,2 milligrammes. Les résultats des pesées furent les suivants.

Potasse avant la combustion.	43,8308	
» après »	43,8776	
		0,0468
Tube séché avant la combustion	26,4294	
» après »	26,4328	
		0,0034
		0,0502

Cette matière renfermant 97,85 % de charbon, on pouvait dire avec une approximation suffisante que c'était du carbone pur. Cependant, pour s'assurer s'il en était réellement ainsi, j'essayai d'autres expériences. Une petite quantité de charbon fut placée sur la nacelle de platine, et brûlée dans l'oxygène sans que ce gaz pût sortir de l'appareil ; le mélange de gaz ainsi obtenu fut transvasé dans un eudiomètre où l'acide carbonique et l'oxygène furent absorbés. Je reconnus que la solution alcaline de pyrogallate laissait sans l'absorber un résidu dont la proportion s'élevait à 3 % environ de l'acide carbonique. Ce devait donc être de l'azote. Une autre expérience donna les résultats suivants :

Volume total	183°,7	
Après l'absorption de CO^2	148°,5	CO^2 = 35°,2
» O	1°,1	O = 147°,4
		Az = 1°,1

Ce qui prouve clairement que pour une cause ou une autre le mélange renfermait de l'azote, et comme j'avais pris toutes les précautions possibles dans le transvasement des gaz, j'étais porté à croire que le charbon, ou du moins certaines de ses parties, renfermait de l'azote combiné chimiquement. Les nombres donnés ci-dessus sont des degrés lus sur le tube de l'eudiomètre, et ils correspondent à un peu moins d'un tiers de centimètre cube. Leur valeur exacte est sans importance pour l'expérience : le tube avait été calibré par comparaison avec un autre, et non pour donner des mesures absolues.

Ce fait que l'on ne trouvait pas de diamant quand il n'y avait pas de composés nitreux, et ce fait que le produit de la combustion du *mélange* (car une partie seulement des 14 milligrammes était du diamant transparent) renfermait de l'azote, me conduisaient à admettre que dans cette réaction, c'est par la décomposition d'un corps nitreux et non d'un hydrocarbure que se forme le diamant. Les expériences sont cependant trop peu nombreuses et trop peu concluantes pour permettre d'affirmer ces conclusions, car il y a fort peu d'expériences négatives qui aient appris quelque chose, l'explosion ayant tout fait perdre.

J'ai l'intention, lorsque j'aurai terminé mes autres travaux négligés pour les expériences sur le diamant, d'entreprendre une série d'expériences sur la décomposition des composés du charbon par les métaux et de chercher si je ne pourrais découvrir une réaction plus facile à contrôler.

(*Moniteur scientifique*, 471e livr , mars 1881, p. 222).

SYNTHÈSES DANS LE GROUPE DE LA TROPINE

Par **M. Richard Willstätter**

(*Suite et fin*) (1).

VII. — Synthèse de l'acide ecgonique

Partie théorique

D'après les recherches de G. Merling et de C. Liebermann, on obtient par oxydation de la tropine et de l'ecgonine, l'acide tropique contenant 2 carboxyles ; comme produit accessoire, Liebermann observa l'acide ecgonique $C^7H^{11}O^3Az$ qui se présente sous deux modifications ; l'une à pouvoir rotatoire gauche fondant à 117° obtenu en traitant l'ecgonine, l'autre obtenue par oxydation de la tropine, fondant vers 90° et dont la pureté est douteuse.

L'acide ecgonique obtenu a partir de la tropine est en réalité, comme R. Willstätter et A. Bode l'ont montré, la forme racémique du produit d'oxydation de l'ecgonine avec lequel il est identique dans ses caractères essentiels, mais dont il se distingue notablement par son point de fusion 93-94° et aussi par ses coefficients de solubilité.

Alors que l'acide tropique était connu comme l'acide α_1-α_2-acétocarbonique de l'Az-méthylpyrrolidine, la constitution de l'acide ecgonique resta tout à fait énigmatique jusqu'à l'an dernier. Willstätter et Bode montrèrent à ce moment qu'il contenait un groupe méthyle lié à l'azote et émirent une hypothèse sur la structure de l'acide. Outre l'oxygène du carboxyle, l'acide ecgonique possède un atome d'oxygène qui n'est pas de nature alcoolique et n'a pas la mobilité d'un oxygène cétonique ou aldéhydique, mais qui exagère la basicité du groupe aminé ; ces raisons conduisent à présenter l'acide ecgonique comme une amide cyclique, un acide Az-méthylpyrrolidonacétique.

La synthèse de l'acide ecgonique que nous décrivons dans les pages suivantes est venue confirmer cette hypothèse.

L'acide Δ^2-dihydromuconique qui est un composé pouvant être obtenu synthétiquement depuis que O. Dœbner a formé par synthèse l'acide muconique à partir du glyoxal et de l'acide malonique, fixe l'acide bromhydrique en donnant l'acide β-bromoadipique. Celui-ci fournit l'acide ecgonique par l'action de la méthylamine en solution dans le benzène ou l'alcool méthylique, sans qu'il soit possible d'isoler comme produit intermédiaire de la réaction l'acide méthylaminoadipique. Le rendement est théorique. Les équations suivantes représentent les réactions.

I

```
COOH. CH². CHBr. CH². CH². COOH + 2 AzH²CH³ =
COOH. CH². CH. CH². CH². COOH + AzH². CH³. HBr.
           |
         AzH. CH³
```

II

```
     CH³. AzH                                            AzCH³
          |                                              /  \
COOH. CH². CH    COOH = H²O + COOH. CH². CH          CO
           |      |                                   |      |
          CH². CH²                                   CH² — CH²
```

Ce composé synthétique est identique avec le produit d'oxydation de la tropine par toutes ses propriétés et par les caractères de ses sels et de son éther méthylique. En outre cette identité fut établie plus sûrement encore par la mesure comparative des conductibilités électriques et par l'étude cristallographique comparative des sels de cuivre caractéristiques de l'acide ecgonique provenant de ces deux origines.

Ni les acides minéraux, ni les alcalis caustiques, ni l'oxyde d'argent, n'hydrolysent l'acide ecgonique pour donner l'acide β-méthylaminoadipique. Pour expliquer cette stabilité de la chaîne de la pyrrolydone, il faut rappeler qu'un essai de J. Tafel et M. Stern, pour ouvrir par la baryte l'isopropylpyrrolidone comme la pyrrolidone, resta sans résultat.

Quant au caractère de l'acide ecgonique, il faut mentionner que la formation d'un sel acide trahit un reste de nature basique. Cependant l'éther méthylique de l'acide ecgonique est complètement indifférent.

Alors que l'éther de l'acide Az-méthylpyrrolidine-α-carbonique (éther de l'acide hygrique) est une base forte, l'éther de l'acide Az-méthylpyrrolidine $\alpha_1\alpha_2$-dicarbonique et l'éther de l'acide tropique ont une

(1) Voir *Moniteur Scientifique*, septembre 1902, p. 625, juin 1903, p. 396, octobre 1903, p. 722.

réaction neutre et se combinent néanmoins facilement à l'iodure de méthyle. L'éther de l'acide Az-méthylpyrrolidoneacétique ne peut pas fixer l'iodure de méthyle même à chaud.

La synthèse de l'acide ecgonique apporte pour la première fois la preuve directe de l'existence de la chaîne pyrrolidique dans l'atropine et la cocaïne. Les formules suivantes représentent bien le passage de ces alcaloïdes au dérivé de la pyrrolidone, passage dans lequel l'acide tropique constitue un échelon intermédiaire.

```
CH² — CH —— CH²                 CH² — CH —— CH. COOH
|      |      |                 |      |      |
|    Az. CH³  CHOH              |    Az. CH³  CHOH
|      |      |                 |      |      |
CH² — CH —— CH²                 CH² — CH —— CH²
     Tropine                          Ecgonine
             \                  /
              ↘               ↙
           CH² — CH —— COOH
           |      |      |
           |    Az. CH³  COOH
           |      |      |
           CH² — CH —— CH²
              Acide tropique
                   |
                   ↓
           CH² — CO
           |      |
           |    Az. CH³  COOH
           |      |       |
           CH² — CH —— CH²
              Acide ecgonique
```

Partie expérimentale

Acide β-bromoadipique. — COOH. CH^2. CHBr. CH^2. CH^2. COOH. L'acide β-bromoadipique se forme par addition d'acide bromhydrique à l'acide Δ^2-hydromuconique, produit de réduction de l'acide dichloromuconique.

Dans l'obtention de ce dernier, d'après le procédé de F. Bode et celui de Ruhemann et Elliot, nous parvinmes, à l'aide de quelques légères modifications, à des rendements aussi bons que celui de Bode, c'est-à-dire 32-33 °/₀ du rendement théorique.

On chauffe environ 50 grammes d'acide mucique avec 300 grammes de perchlorure de phosphore pulvérisé et mélangés le plus intimement possible, au bain d'huile à 130-140°, puis on distille le plus possible l'oxychlorure de phosphore, opération qui dure environ une heure. Le produit de la réaction refroidi à 100° est versé en mince filet dans un litre d'eau à 50° en agitant constamment. Après refroidissement complet on essore l'abondante masse cristalline qui s'est séparée et on sépare de l'eau mère, par des extractions répétées à l'éther, de nouvelles quantités du composé qui sont débarrassées des produits huileux accessoires en suivant les indications de Ruhemann. Le produit obtenu en suivant ce mode opératoire est constitué uniquement par l'acide α-dichloromuconique.

L'acide Δ^2-hydromuconique fixe l'acide bromhydrique quand on le chauffe avec cet acide aqueux ; la fixation est plus facile en solution acétique en chauffant pendant quatre heures à 100° en tubes scellés 10 grammes de l'acide non saturé avec 42 grammes d'acide bromhydrique en solution acétique à 40 °/₀. Si l'on abandonne quelque temps les tubes refroidis, la plus grande partie du produit d'addition se sépare à l'état pur en cristaux durs.

Après avoir étendu le liquide de son volume d'eau, on essore et on évapore la liqueur filtrée dans le vide à une température au plus égale à 25° ; on recueille ainsi encore une portion colorée en brun, qui est purifiée par cristallisation dans l'eau. Le rendement est voisin du rendement théorique.

L'acide β-bromoadipique se dissout facilement dans l'alcool ; facilement aussi à chaud dans l'eau et l'acide formique, assez difficilement à froid dans ces derniers solvants et dans l'éther, très difficilement dans le benzène. Il forme facilement des solutions sursaturées ; par cristallisation dans l'eau ou l'acide formique, en partant de solutions pas précisément concentrées, on l'obtient en prismes blancs, courts, assez durs, qui fondent à 147° en perdant de l'acide bromhydrique.

0,2049 gr. donnent. . . . . . . 0,2393 CO^2 et 0,0760 gr. H^2O
0,1907 » » . . . . 0,1580 » AgBr

	Calculé pour $C^6H^9O^4Br$	Trouvé
C	31,99	31,86
H	4,03	4,15
Br	35,53	35,26

Acide ecgonique racémique (*acide Az-méthylpyrrolidon-α-acétique*)

$$\begin{array}{l} CH^2 - CO \\ | \qquad\quad \rangle Az.\ CH^3 \\ CH^2 - CH - CH^2.\ COOH \end{array}$$

L'action de la méthylamine sur l'acide β-bromoadipique est incomplète à froid ; à chaud, en solution soit dans l'alcool méthylique, soit dans le benzène, on obtient immédiatement l'acide ecgonique, sans qu'il soit possible d'isoler un produit intermédiaire (l'acide méthylaminoadipique).

25 grammes d'acide bromé sont chauffés à 170-175° pendant 4 heures, avec six molécules de méthylamine en solution à 20 % dans le benzène sec, dans des tubes scellés en verre résistant aux alcalis. Le produit de la réaction qui se sépare sous la forme d'une masse sirupeuse brune, est repris par l'eau et séparé du benzène. On chasse alors complètement la méthylamine en chauffant avec un excès d'hydrate de baryte et dirigeant un violent courant de vapeur à travers le liquide, ce qui maintient constante la concentration (environ 3 parties d'eau pour 1 d'hydrate de baryte). On précipite alors exactement la baryte par l'acide sulfurique ; puis la liqueur filtrée est débarrassée d'acide bromhydrique avec de l'oxyde d'argent bien lavé et l'argent qui passe en solution précipité par l'hydrogène sulfuré. Enfin l'évaporation fournit le produit de la synthèse, avec un rendement presque théorique, sous la forme d'une masse cristalline à peu près incolore qui est encore souillée d'alcali provenant des vases de verre.

L'acide est purifié par extraction à l'acétone ou à l'éther acétique et par cristallisations répétées dans ces deux solvants ou bien par précipitation à l'éther de sa solution alcoolique. Les portions insolubles dans les solvants qui ont servi à l'extraction, sont constituées principalement par les sels de potassium, de sodium et de calcium de l'acide ecgonique et peuvent servir à la préparation de l'éther. Sans tenir compte de ces fractions, on obtient ainsi 75 % de produit pur.

L'acide synthétique cristallise en aiguilles blanches, assez dures, qui présentent des formes jumelles et sont rassemblées en rosettes et en édifices. On ne put obtenir de cristaux mesurables. Il est très facilement soluble dans l'eau, l'alcool et le chloroforme ; assez facilement soluble à froid dans l'acétone et l'éther acétique ; facilement à l'ébullition de ces solvants, très difficilement au contraire dans le benzène bouillant, presque insoluble dans le benzène froid, insoluble dans l'éther et la gazoline. Une comparaison soigneuse du composé ainsi préparé par nous et de l'acide ecgonique racémique obtenu par oxydation de la tropine montra l'identité complète de ces deux produits. Nous trouvâmes pour point de fusion 93-94° (93-95° pour l'acide obtenu à partir de la tropine d'après Willstätter et Bode).

I. 0,2011 gr. donnent . . . . . . 0,3958 CO^2 et 0,1325 H^2O
II. 0,1600 » » . . . . 0,3154 » et 0,1045 »
III. 0,1839 » » . . . . 14,4 c. c. d'azote à 12°,5 et sous 716,5 mm.

	Calculé pour $C^7H^{11}O^3Az$	Trouvé I	II	III
C.	53,45	53,67	53,76	—
H	7,07	7,38	7,32	—
Az	8,93	—	—	8,73

Détermination ébullioscopique dans l'éther acétique :

I. 0,1199 gr. donnent dans 64 grammes d'éther acétique une élévation du point d'ébullition de 0°,035.
II. 0,1792 donnent dans 54,7 gr. d'éther acétique une élévation du point d'élévation de 0°,060.

	Calculé	Trouvé I	II
Poids moléculaire	157	157,6	160,8

L'identité des deux composés ressort également sans doute possible de la détermination de la constante de dissociation que le professeur Dr V. Rothmund fit déterminer au laboratoire de Göttingue par le Dr Preuner ; je leur adresse à tous deux mes remerciements.

Nous devons également à l'amabilité du Dr Hans V. Bæyer un essai d'action physiologique de l'acide ecgonique, fait au laboratoire de Göttingue. La substance n'a aucun effet pyrrolidonique. Le Dr V. Bæyer nous communique ce qui suit :

L'acide ecgonique n'a aucune action sur les animaux à sang froid (grenouilles) ni sur les animaux à sang chaud (rats) ; 0,5 gr. administrés en injection sous cutanée à un rat ne lui firent aucun effet.

Action des agents d'hydrolyse sur l'acide ecgonique

La chaîne de la pyrrolidone semble avoir dans l'acide ecgonique une stabilité telle qu'il n'est pas possible d'obtenir par son ouverture l'acide β-méthylaminoadipique.

En chauffant le composé avec de l'acide chlorhydrique en tube scellé à 120° et évaporant on obtint uniquement le chlorhydrate de l'acide ecgonique. De même la matière première resta inaltérée, après plusieurs heures de chauffe avec une solution concentrée de baryte, puis précipitation prudente de la baryte par l'acide sulfurique à froid et évaporation de la liqueur filtrée dans le vide à la température ordinaire. Après élimination de la baryte, on put reconnaître la présence de l'acide en solution à l'aide de son sel d'argent et de son sel de cuivre.

L'acide aminé cherché à chaîne ouverte, exigerait vraisemblablement un seul équivalent de baryum

comme l'acide méthylpyrrolidonacétique ; ce qui le différencierait de ce dernier, c'est qu'il exigerait deux équivalents d'argent. L'acide ecgonique fut donc chauffé à 120° pendant 4 heures en tubes scellés avec de l'eau et un excès d'oxyde d'argent. Il ne se sépara que très peu d'argent métallique et la liqueur filtrée ne contient que le sel d'argent de l'acide ecgonique.

Dérivés de l'acide ecgonique

Chlorhydrate. — Ce sel facilement soluble fut obtenu bien cristallisé par addition prudente d'éther à sa solution alcoolique ; il forme alors des prismes courts déliquescents qui ne présentent pas de point de fusion bien net, mais qui commencent à se ramollir à 80° et sont complètement fondus à 133° seulement. Ce chlorhydrate cède facilement de l'acide chlorhydrique au solvant

0,1534 gr. donnent . . . . 0,1128 gr. AgCl

	Calculé pour $C^7H^{11}O^3AzHCl$	Trouvé
Cl.	18,31	18,18

Le sel d'argent est tout à fait analogue au sel de l'acide actif décrit par C. Liebermann. Il se dissout assez facilement dans l'eau froide, mais très difficilement dans l'alcool. Il cristallise en aiguilles blanches groupées en éventail et inaltérables à la lumière. Il est stable dans l'eau à l'ébullition. Il fond en se décomposant vers 240° ; pour l'analyse le sel fut cristallisé dans l'alcool à 30 %

0,1319 gr. donnent . . . . 0,0539 Ag

	Calculé pour $C^7H^{10}O^3AzAg$	Trouvé
Ag.	40,87	40,86

Sel de cuivre. — Pour l'identification de l'acide ecgonique, le sel de cuivre très caractéristique est particulièrement approprié. Il est facilement soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'acétone et le chloroforme. On le purifie très bien en le séparant lentement de sa solution aqueuse par addition d'acétone; obtenu par cristallisation rapide, il forme des aiguilles molles, vert clair ; par cristallisation lente au contraire de grandes tables vert émeraude. La solution étendue est colorée en bleu verdâtre, la solution concentrée en vert émeraude. Pour les analyses I, II, III on se servit du dérivé de l'acide synthétique, pour l'analyse IV du composé obtenu à partir de la tropine.

La détermination de l'eau de cristallisation (par dessiccation dans le vide sulfurique) ne donna pas de résultat satisfaisant (peut-être par suite des lavages à l'acétone) et ne concorda pas avec un nombre simple de molécules d'eau

I. 0,2393 gr. perdent . . . . 0,0244 H^2O
II. 0,2242 » » . . . . 0,0219 »
III. 0,2149 gr. de sel anhydre donnent . . . . 0,0461 CuO
IV. 0,2326 » » » » . . . . 0,0491 »

	Calculé pour $(C^7H^{10}O^3Az)^2Cu_2\ 1/2H^2O$	Trouvé I	Trouvé II
H^2O.	10,70	10,20	9,77

	Calculé pour $(C^7H^{10}O^3Az)^2Cu$	Trouvé III	Trouvé IV
Cu.	16,92	17,14	16,87

L'étude cristallographique des sels de cuivre de l'acide synthétique et de l'acide obtenu par oxydation de la tropine montra leur complète identité. — Les mesures ont été entreprises sous l'aimable direction du prof. Dr P. Von Groth que nous remercions ici.

Éther méthylique de l'acide ecgonique racémique

Préparé comme le dérivé de l'acide actif, l'éther forme une huile incolore, miscible à l'eau et complètement neutre. Il ne donne de précipitation ni avec les chlorures d'or et de platine, ni avec l'acide picrique et ne peut pas fixer l'iodure de méthyle, même quand on le chauffe avec lui en tubes scellés à 120°.

0,2449 gr. donnent . . . . 0,5016 gr. CO^2 et 0,1677 H^2O

	Calculé pour $C^8H^{13}O^3Az$	Trouvé
C.	56,08	55,86
H	7,67	7,68

L'éther méthylique distille entre 165° et 170° sous 19 millimètres de pression (mercure dans la vapeur jusqu'à 50°) ; nous observâmes que le point d'ébullition de l'éther optiquement actif est 159° sous 13 millimètres. Aussi nous devons corriger une donnée frappante fournie par Willstätter et Bode qui indiquent pour l'éther un point d'ébullition complètement différent, 275° sous 13,5 mm. de pression. Ce point d'ébullition a été sans nul doute observé. Cependant ce composé préparé par Willstätter et Bode fut conservé pendant plusieurs jours en solution dans un mélange d'alcool méthylique et d'acide sulfurique et il semble que si alors il y eut une polymérisation de la substance, celle-ci aurait pu se scinder alors, par distillation, en molécules simples. Ce point d'ébullition élevé n'a pas paru s'expliquer en le comparant aux points d'ébullition de la pyrrolidone, de l'acétamide et de l'uréthane, alors que le point d'ébullition réel observé maintenant, doit être considéré comme remarquablement bas pour la substance.

DOSAGE DE LA GLYCÉRINE DANS LES SAVONS

Par **M. E. Martin**

La glycérine existe dans les savons suivant des proportions très variables. Les savons cuits en contiennent peu, généralement moins de 1 %, toutefois cette teneur peut être supérieure à cette limite si les lavages n'ont pas été complets.

Les savons d'empâtage (mi-cuit et à froid) contiennent toute la glycérine de la matière grasse entrant dans leur fabrication.

Certains savons spéciaux sont additionnés de glycérine, c'est toutefois là une ajoute assez rare.

Jusqu'ici la glycérine n'a été dosée dans les savons que par sa pesée directe après toute une longue extraction. Ce procédé est loin de donner des résultats satisfaisants.

La méthode proposée est basée sur la réaction :

$$3\,C^3H^8O^3 + 7\,Cr^2O^7K^2 + 28\,SO^4H^2 = 40\,H^2O + 9\,CO^2 + 7\,(SO^4)^3Cr^2 + 7\,SO^4K^2,$$

déjà appliquée par M. Otto Hehner dans l'analyse des glycérines commerciales.

Le procédé nécessite les solutions suivantes :

Solution de bichromate de potasse à 74,565 gr. de sel pur et sec au litre.

Solution de sulfate double de fer et d'ammoniaque à 160 grammes environ de sel additionnée de 20 grammes d'acide sulfurique au litre.

1 centimètre cube de la solution de bichromate correspond à 0,01 de glycérine.

On pèse 10 grammes du savon à essayer que l'on dissout à chaud dans 50 centimètres cubes d'eau environ ; on décompose par de l'acide sulfurique dilué ajouté sans excès. Les acides gras montent à la surface, on continue à chauffer modérément jusqu'à leur fusion complète. On filtre sur un filtre mouillé préalablement. Les acides gras sont retenus par le filtre, on les lave à l'eau bouillante. La liqueur filtrée est additionnée d'un excès de sous-acétate de plomb, il faut en utiliser un assez fort volume à cause des sulfates existants. On abandonne une demi-heure puis on filtre au-dessus d'une fiole jaugée de 250 centimètres cubes. On lave le filtre à l'eau froide mais longtemps. On précipite l'excès de plomb par de l'acide sulfurique ajouté en excès, s'il ne se *produisait pas de précipité c'est que la quantité de sous-acétate utilisée serait trop faible, l'opé*ration serait à recommencer. On complète le volume à 250, on rend le liquide bien homogène par agitation et l'on filtre. On prélève 25 centimètres cubes de la liqueur filtrée que l'on introduit dans une fiole conique de 300 centimètres cubes environ. On ajoute 25 centimètres cubes de la liqueur de bichromate puis 20 centimètres cubes d'acide sulfurique au 1/2. On expose la fiole une demi-heure au bain-marie bouillant ; après ce temps la glycérine est entièrement brûlée. On laisse refroidir et on titre l'excès de bichromate à l'aide de la solution de fer. Ce titrage se fait à la touche en se servant d'une solution très faible de ferricyanure de potassium comme indicateur, on ne doit commencer les touches que lorsque la masse a pris une teinte vert foncé. La relation des deux solutions est établie de la même façon.

Soit :

G la teneur centésimale du savon en glycérine

V le titre de la solution de fer (nombre de centimètres cubes correspondant à 25 centimètres cubes de la liqueur de bichromate).

v le nombre de centimètres cubes de la liqueur de fer utilisés dans l'essai.

On aura :

$$G = 25 \cdot \frac{V - v}{V}.$$

La méthode, telle qu'elle vient d'être donnée fait connaître seulement la glycérine existant à l'état libre dans le savon ; si par suite d'une saponification incomplète il reste des matières grasses neutres, la glycérine combinée n'est pas dosée. On pourrait bien en complétant tout d'abord la saponification obtenir d'un seul coup la glycérine totale, mais le plus souvent il n'y a que la glycérine libre qui intéresse. Le dosage des matières non saponifiées mais saponifiables permettra d'ailleurs de calculer si on le désire la glycérine combinée.

SUR LA FORMULE DE CONSTITUTION DU NOIR D'ANILINE DE GOPPELSRŒDER

Par **M. Raymond Vidal.**

J'ai déjà établi dans une précédente note intitulée le noir Vidal et le noir d'aniline, les diverses phases de la transformation de l'aniline en noir d'aniline, c'est-à-dire par ordre la formation de phénylhydroxylamine, la transformation de celle-ci en paramidophénol et par anhydrisation, les deux condensations successives en paramidoxydiphénylamine et en un composé représenté par le schéma ci-dessous.

La propriété de verdir et de bleuir alternativement sous diverses influences que présente le le noir d'aniline m'aurait fait supposer, que la limite de réaction s'arrêtait à ce dernier composé. J'ai du reconnaître depuis, que celui-ci était susceptible lui-même de subir une dernière anhydrisation interne, qui aboutit exactement au schéma de Goppelsrœder.

Il ne suit pas de là que le noir d'aniline se compose exclusivement du produit de Goppelsrœder on doit le considérer plutôt comme un mélange en proportions variables des deux produits de première et deuxième anhydrisation de la paramidoxydiphénylamine relevant de l'intensité de l'oxydation.

Et cette façon de voir est confirmée par le fait qu'un noir d'aniline est d'autant moins verdissable, qu'il a été plus oxydé. Car si le produit de la première anhydrisation de la paramidoxydiphénylamine comporte des fonctions libres, qui le rendent sensible à l'action des réactifs, il n'en est plus de même du résultat de la deuxième anhydrisation où toute fonction libre a disparu.

Il ressort de ces considérations qu'avec une oxydation suffisante on doit réaliser un noir inverdissable. Mais l'action des oxydants étant limitée par l'altération de la fibre qu'elle provoque il n'est pas possible d'arriver avec l'aniline à un noir parfaitement inverdissable.

Il n'en sera plus de même si, au lieu d'aniline on prend comme point de départ un produit intermédiaire de sa réaction, la paramidoxydiphénylamine. Les proportions d'oxydant se trouvant diminuées des quantités nécessaires pour réaliser ce composé, il sera possible d'atteindre au dernier terme d'anhydrisation sans courir le risque de trop altérer la fibre.

C'est d'ailleurs ce que la pratique a démontré par le noir d'oxydation à la paramidoxydiphélamine de la Compagnie parisienne des couleurs d'aniline.

PERFECTIONNEMENT DANS LA TEINTURE EN ROUGE TURC

Par **M. H. Ritter**

(*Chemiker Ztg.*, XVII, juin 1903, p. 634).

La teinture en rouge turc occupe, dans la technique tinctoriale, un rang particulier sans doute à cause de la solidité et de la beauté des nuances mais aussi, d'autre part, en raison de la complication relative des opérations. Le procédé de teinture en rouge turc a été si souvent décrit que nous pouvons nous dispenser d'y revenir. Il présente, chimiquement, beaucoup d'intérêt. Le mécanisme de l'opération est élucidé, en gros ; mals il reste encore quelque incertitude sur les composés qui forment, avec l'alumine, la chaux et l'alizarine, la laque quaternaire caractéristique de cette coloration. La nature exacte des acides gras à poids moléculaires élevés, les modifications qu'ils subissent aux températures de 115-120°, pendant l'avivage, c'est-à-dire durant la formation effective de la laque de rouge turc, sont encore mal précisées.

L'alumine de son côté se présente sous de multiples formes, aux états moléculaires les plus variés. Quelle est celle qui convient le mieux à notre fabrication ? C'est encore là une question que la chimie n'a pas examinée à fond et dont la solution est abandonnée à l'empirisme du praticien.

On sait, d'autre part, combien est important le rôle de la chaux, malgré la faible proportion de cet oxyde dans la laque finale. La présence de chaux, ne fut-ce qu'à l'état de dilution extrême, telle que la fournissent les eaux calcaires, est une condition indispensable, *sine qua non* pour le développement du rouge turc.

Bien que, durant ces derniers 10 ans, d'éminents techniciens, Kœchlin, Storck, entre autres, aient montré comment on pouvait réduire au strict nécessaire les opérations et le temps employé à cette fabrication, le rouge turc n'a pu cependant être obtenu par les procédés et avec les appareils modernes de teinture *à la continue.*

La première condition pour qu'une teinture s'y prête, est de la réaliser avec des solutions limpides : or l'alizarine n'a pu, jusqu'ici, être dissoute sous une forme convenable pour la fabrication d'un véritable et solide rouge turc.

Le problème vient d'être résolu de façon complète par F. Kornfeld qui a trouvé, dans le saccharate de calcium, le solvant approprié pour l'alizarine.

Ce sel est assez alcalin pour maintenir le colorant en dissolution limpide ; il contient d'ailleurs la chaux nécessaire à la formation de la laque et sous une forme telle que l'alizarine n'est déplacée que s'il intervient un troisième corps, un mordant comme l'alumine fixée sur la fibre textile. Il fallait de plus, pour produire le rouge à la machine, que les mordançages préalables, la préparation du tissu, soient obtenus avec des formes d'alumine et d'acides gras qui ne puissent provoquer une précipitation prématurée des mordants ou du colorant dans les bains. Ces difficultés ont été écartées et le procédé de l'auteur, la teinture en rouge turc à la machine, a déjà fait ses preuves en grand. Nous reviendrons plus tard sur les détails du procédé ; mais nous avons tenu à signaler, dès à présent, à nos lecteurs cette invention qui constitue un progrès tout à fait marquant dans la teinture d'un article classique.

PHOTOGRAPHIE

Progrès réalisés dans le domaine de la photochimie

Par **M. E. Valenta**

(*Oesterreichichse Chemiker Zeitung*, 1903, VI, 241.)

Réactions photochimiques. — M. Joniaux ([1]) a fait des recherches sur l'action de la lumière solaire sur le chlorure d'argent en présence de l'hydrogène. Il y a formation d'acide chlorhydrique seulement dans le cas où il y a de l'humidité et encore l'action est-elle très lente ; elle varie, toutes choses égales d'ailleurs, avec la grandeur de la surface isolée ou bien avec la quantité de chlorure d'argent. Dans l'obscurité, la réduction du chlorure d'argent par l'hydrogène a lieu à 250°.

D'après Œchsner de Coninck ([2]), l'azotate d'urane en solution dans l'alcool (méthylique ou éthylique) est très sensible ; sous l'influence de la lumière, il se précipite, de cette solution, de l'oxyde noir d'urane.

Si l'on expose à la lumière une solution d'azotite d'argent dissous dans une dissolution neutre d'azotate d'argent, il se précipite à la lumière de l'argent métallique qui forme un dépôt brillant sur les parois des vases ([3]).

A propos de la vitesse de formation du phosgène par l'action directe du chlore sur l'oxyde de carbone, sous l'influence de la lumière, Meyer Wildermann ([4]) écrit : en exposant à la lumière un pareil mélange, la vitesse de réaction s'élève lentement au-dessus de sa valeur normale. Vient-on à supprimer l'éclairage, puis à le rétablir, la courbe du phénomène est plus à pic que si auparavant on n'avait pas insolé et elle monte d'autant plus rapidement que le temps d'interruption a été plus court.

P. N. Raikow ([5]) a rendu compte de ses expériences concernant l'action d'orientation de la lumière sur la sublimation de certains corps opérée au soleil. Il a examiné l'iode, la naphtaline, le camphre, l'acide benzoïque, l'éthane perchloré, l'anhydride phtalique et d'autres corps encore dans le cours de ses recherches, qui montrent que le sublimat se dépose constamment sur la paroi du vase qui reçoit l'action du soleil, quoique cette partie du vase ne soit pas la plus froide.

A propos de la photochimie de quelques émulsions de sels des métaux lourds, Lüppo-Cramer ([6]) a fait quelques essais et il a étudié l'iodure mercurique, l'iodure de plomb, le sulfure d'argent, le sulfure mercurique, à l'état d'émulsion dans la gélatine ou la gomme. Il a trouvé que la modification rouge de l'iodure mercurique était plus sensible que la jaune et que l'image donnée par de semblables émulsions pouvait être développée avec un révélateur au métol et à la potasse. Le maximum de sensibilité se trouve entre D et E ; la sensibilité est donc maxima dans le vert jaune, tandis que dans le bleu elle est peu développée. L'iodure de plomb s'est montré peu sensible et le sulfure d'argent n'est pas susceptible d'emploi, car insolé ou non, il est réduit par le développateur. Les émulsions au sulfure de mercure permettent, après une longue exposition, un développement physique de l'image, mais cette dernière ne peut être fixée.

Goldberg ([7]), qui a examiné l'oxydation de la quinine par l'acide chromique à la lumière, a trouvé que le mélange est extraordinairement sensible à la lumière ; vraisemblablement, ce sont les radiations bleues, violettes et celles qui avoisinent l'ultraviolet qui agissent.

L'action de la lumière sur un mélange de chloroforme et de liqueur de Fehling, puis sur le chlorure mercurique et la glycérine a été étudiée par Archetti ([8]). L'auteur a trouvé que, dans le premier cas, la liqueur de Fehling était réduite ; dans le second, le chlorure mercurique passe à l'état mercureux, avec formation éventuelle de mercure métallique. Des mélanges de chlorure ferrique et de glycérine insolés subissent une transformation pendant laquelle le ferrisel est réduit à l'état ferreux.

D'intéressantes recherches ont été effectuées sur les combinaisons organiques par G. Ciamician et P. Silber ([9]).

Le nitrobenzol en solution alcoolique est transformé en bases, telles que la quinaldine, l'aniline, etc.

Les trois nitrotoluols se comportent de même ; on a identifié la méthylquinaldide et la méthyltoluidine

L'o pipéronal dans le benzol donne comme la nitrobenzaldéhyde l'acide orthonitropypéronique. L'orthonitroaldéhyde cinnamique reste inaltéré, tout comme l'acide orthonitrobenzoïque ; par contre, l'aldéhyde orthonitrosé dissous dans le benzol donne de l'acide nitrosobenzoïque.

Les expériences entreprises par Ciamician et Silber, sur la manière dont se comportent certains composés organiques à une lumière d'une certaine longueur d'onde, ont montré que la quinone en solution

(1) *Wiedemann, Ann. Phys. Beibl.*, 1902 ; *C. R.*, CXXXII, 1558.
(2) *C. R.*, CXXX, 1303.
(3) Richards et Heimrod, *Zeits. f. phys. Chem.*, 1902, XLI, 311.
(4) *Zeits. f. phys. Chem.*, XLII, 257.
(5) *Chem. Zeitung*, 1902, 1030.
(6) *Eders Jahrbuch f. Phot.*, 1903, 30.
(7) *Zeits. f. phys. Chem.*, 1902, XLI, 1.
(8) *Journ. of. Chem. Soc*, 1902, 485.
(9) *Atti Reali Accad. dei Lincei*, Roma (5), 10, I, 92, 228 et 11.

éthérée n'était pas altérée par les rayons rouges, tandis que les rayons bleu violet, après une exposition de 6 heures, déterminaient une séparation de quinhydrone. Avec une solution alcoolique de quinone, il se formait en lumière bleu violet de l'acétaldéhyde et de l'hydroquinone.

La benzophénone ne se transformait pas dans l'alcool en lumière rouge ; en lumière violette, il se formait de la pinacone.

Le benzyl prenait dans l'alcool une couleur faiblement verte en lumière rouge, dans le bleu violet une coloration jaune rouge, en laissant déposer de la benzoylbenzoïne.

La vanilline dans l'alcool ne donne rien en lumière rouge, dans le bleu violet il y a formation de dihydroaniline.

L'orthonitrobenzaldéhyde dans le benzol ne donnait aucnn changement dans le rouge, mais dans le bleu violet il se produisait de l'acide orthonitrosobenzoïque.

L'acide orthonitrosobenzoïque dissous dans la paraldéhyde ne se transformait pas à la lumière rouge ; dans la lumière bleu violette, il passait à l'état de combinaison mal connue $C^{9}H^{7}O^{8}Az$.

Photographie spectrale, action des rayons invisibles. — Eder (1) a étudié l'action du spectre sur différents papiers photométriques avec le procédé de noircissement direct photographique. Il a essayé le papier à la rhodamine d'André, puis le papier au chlorure d'argent, à la rhodamine et au chlorure, ainsi que le papier au chlorocitrate et a déterminé la sensibilité de ces papiers au jour blanc. En prenant le papier au chlorure d'argent comme unité, il a trouvé 10 pour le papier à la rhodamine et au bromure d'argent, 0,6 pour le papier rhodamine et chlorure et de 3 à 4 pour le chlorocitrate.

Hartmann et Eberhardt (2) examinant le spectre de l'arc de différents métaux, au sein de l'eau, ont constaté la présence de lignes différentes du spectre d'étincelles en présence de celles du spectre d'arc normal.

H. Lehmann a poursuivi l'étude du spectre des métaux alcalino-terreux dans l'infrarouge, à l'aide de la photographie.

A. Hagenbach et H. Konen (3) ont publié une intéressante étude sur le spectre de bande de l'azote sous la pression atmosphérique.

Lohse a expérimenté par voie spectrographique un certain nombre de métaux au moyen de l'appareil à réseaux de Rowland. Le spectre du titane se distingue tout spécialement par l'abondance de ses lignes ultraviolettes dans le spectre d'étincelles.

Runge et Paschen (4) ont fait des expériences sur la séparation des séries de lignes correspondantes en champ magnétique et ensuite sur le rayonnement du mercure (5) dans un champ magnétique, en employant la spectro-photographie.

Eder (6) a publié un gros travail : *Etudes spectroanalytiques sur le procédé aux trois couleurs*. Dans cet ouvrage, qui est orné d'excellentes illustrations, l'auteur décrit ses expériences sur les couleurs d'impression du procédé aux trois couleurs, ainsi que les plaques et filtres pour les rayons lumineux (écrans) auxquels il a dû avoir recours.

Il a publié ensuite les résultats de ses travaux sur le spectre d'absorption de l'indigotine, de l'amido-indigo et du diazoindigo, ainsi que la suite de sa communication : « Système de sensitométrie des plaques photographiques », publiée dans les *Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften* Ce travail qui a paru en quatre parties, de 1889 à 1902, peut être compté comme un des plus complets sur cette question.

Dans sa communication, Eder énumère ses expériences relatives à l'affaissement des courbes de sensibilité des émulsions aux chlorure et bromure d'argent, sensibilisées avec des colorants, par noircissement direct et par courte insolation suivie d'un développement de l'image latente. Il examine l'action des couleurs d'éosine, de la rhodamine, du noir pour laine, de violet formylé, de la cyanine, du rouge de quinoléine et d'autres et arrive à cette conclusion que : les différentes émulsions, sensibilisées avec des matières colorantes, se comportent vis-à-vis du spectre solaire de même, soit que l'on obtienne le noircissement par noircissement direct à la lumière ou par développement ; les zones de sensibilité affectent dans les deux cas les mêmes régions du spectre et montrent des maxima et minima analogues. Avec certaines conditions d'insolation et de développement respectif, on a deux sortes de courbes de noircissement sensiblement parallèles.

D'après Goldstein (7), les colorations que prennent après fusion certains sels soumis à l'action lumineuse des rayons cathodiques, des radiations ultra-violettes ou de celles émises par le radium, doivent être attribuées à des faibles quantités d'impureté. Ainsi, la coloration verte du sulfate de potassium est due à une trace de carbonate $\left(\frac{1}{25\,000}\right)$.

Giesel, qui a publié une « exposition de l'état de nos connaissances actuelles sur les corps radioactifs », divise les corps radioactifs en trois groupes : 1° ceux qui ont une action intensive et constamment active (radium, actinium) ; 2° ceux qui ont une action faible, mais constante (uranium, thorium) ; 3° ceux dont l'activité se perd avec le temps (polonium, bismuth, terres rares des minéraux uranifères, plomb actif).

Catatypie. — Sous cette désignation on entend la formation d'une image avec l'aide de la catalyse. Le procédé de catatypie sous la forme dans laquelle il semble le mieux approprié à faire son entrée

(1) *Photog. Korrespondenz*, 1902, 507.
(2) *Ann. Phys.* (4), V, 638 ; VIII, 693.
(3) *Physik. Zeits*, IV, 227.
(4) *Astrophys. Journ.*, 1902, 123.
(5) *Berliner Akad. Ber.*, janvier 1902.
(6) *Denks Wien. Akad. d. Wiss*, 1903.
(7) *Verhandlungen d. Ges. Deutsch. Naturforscher und Arzte*, 73e réunion, II, 544.

dans la pratique et à trouver un emploi étendu, est dû à un des chercheurs les plus considérables dans le domaine de la chimie physique, au prof. Ostwald.

Des recherches plus récentes, ayant pour but de tirer parti de la catalyse pour obtenir des images, sont dues à H. Farmer (1). Celui-ci publia, il y a environ huit ans, un procédé d'impression à la lumière, qui reposait sur l'observation que l'argent finement divisé a la propriété d'agir sur un mélange de gélatine et de bichromate comme la lumière, de former de l'oxyde de chrome et d'amener par là l'insolubilisation de la gélatine. Le procédé de Farmer ne trouva pas d'issue dans la pratique.

Il restait au prof. Ostwald d'introduire la catalyse dans la photographie.

Après la publication des recherches entreprises par le Dr Gross (2) dans cette direction, on pouvait obtenir des reproductions d'images à l'argent ou au platine, en les pressant avec un papier, imprégné d'un mélange de pyrogallol et d'une solution de bromate de potassium, pendant 3/4 d'heure à 1 heure ; dans cela, le platine ou l'argent finement divisé accélère la réaction entre le pyrogallol et le bromate de potassium.

Cette méthode d'obtention d'images est certainement sans utilisation pratique, car l'image au platine, recouverte avec le colorant, est perdue ; dans cette action d'un positif, on obtient un négatif retourné.

Toute autre est la manière dont se comporte le peroxyde d'hydrogène en présence de poudres métalliques : platine ou argent ; on peut fonder là-dessus un procédé pratique ayant sa valeur.

Le peroxyde d'hydrogène se décompose, comme on le sait, suivant l'équation :

$$H^2O^2 = H^2O + O,$$

en eau et oxygène. Le platine, le mercure, l'argent, ont une influence catalytique sur la réaction. Vient-on à arroser une épreuve avec une solution éthérée de peroxyde d'hydrogène et à laisser sécher ensuite, le peroxyde d'hydrogène sera plus ou moins détruit dans les plages des ombres et des demi-teintes; tandis qu'il n'aura pas subi d'altération dans les blancs. Il se produit, en conséquence, une sorte d'image formée avec du peroxyde d'hydrogène. Cette image invisible peut être transportée sur papier, en la pressant sur ce dernier, et être rendue visible par traitement avec une solution d'un sel de manganèse (chlorure ou sulfate) additionné d'ammoniaque ; par l'oxydation au moyen du peroxyde d'hydrogène, il se forme du bioxyde de manganèse. Une solution ammoniacale d'azotate d'argent donne une image formée d'argent métallique. En faisant agir sur le papier un mélange de sulfate de cuivre, d'acétate de soude et ferrocyanure de potassium, on a une image brune. Le sulfate de fer et d'ammonium serait transformé en ferrisulfate, aux endroits où il reste de l'eau oxygénée, que l'on traite par l'acide gallique qui donne une couleur violette.

Le procédé est propre à donner des duplicata de négatifs quand on utilise la propriété du peroxyde d'hydrogène de détruire l'image latente ; on insole une plaque au bromure d'argent, puis on la presse sur une image au platine ou à l'argent traitée par l'eau oxygénée éthérée et l'on développe la plaque.

Si l'on n'emploie pas une plaque insolée on a alors naturellement un positif d'un négatif au bromure.

En traitant du papier gélatiné avec du permanganate de potassium, on obtient par réduction du permanganate une surface brunie par du peroxyde que l'on détruit par l'acide oxalique, en employant un dessin fait avec une solution de cet acide et que l'on applique sur la surface colorée en brun. En traitant par la solution d'eau oxygénée et en pressant sur papier gélatiné, on a une image formée par le peroxyde d'hydrogène que l'on rend visible à l'aide d'une solution de fer et d'acide gallique.

Si l'on prépare un négatif à l'argent avec une solution d'eau oxygénée et, qu'après évaporation de l'éther, on la mette en contact avec du papier à la gomme pendant 30 secondes, en recouvrant le papier à la gomme d'une solution ferrique on peut, comme le ferrisel obtenu a la même action que le bichromate à la lumière, développer ensuite une image avec de la sciure de bois délayée dans l'eau.

A. Ebert (3) a effectué une série de recherches pour « l'obtention d'images par voie catatypique » et il a montré à la Société de photographie de Vienne un certain nombre d'épreuves (à la gomme, au pigment, au fer, au platine) obtenues en employant l'eau oxygée à 30 % que Merck a mis dans le commerce. Cette dernière est mêlée avec de l'éther et la solution éthérée saturée est versée sur le négatif.

Le Dr Lüppo Cramer (4) a rendu compte de ses expériences avec ce procédé ; il a trouvé que le transport de négatifs à l'argent présentait des difficultés, ce qui était une raison pour recommander les négatifs au platine.

D'après le Dr Gross, au contraire de ce que dit l'auteur précédent, on peut recourir aux divers procédés avec succès en ayant soin de suivre les renseignements de l'inventeur tels qu'ils sont donnés dans le brevet. Il y a lieu de tenir compte de ces recommandations quand on veut éviter des essais inutiles.

Sources de lumière artificielles. — Il y a beaucoup de nouveautés dans le commerce concernant les poudres éclair au magnésium, aussi bien au point de vue de l'allumage que de la composition.

Sous le nom de « Baldur » on vend un appareil d'allumage électrique qui comprend un fil que l'on rend incandescent au moyen d'une bobine de Siemens. L'allumage a lieu au moyen d'un fil mince de nickel que fait rougir le courant. D'après Londes (5) ce moyen donne une rapide inflammation.

(1) *Zeits f. Elektrochem.*, VIII, 579.
(2) *Phot. Korresp.*, 1903, 98.
(3) *Phot. Korresp.* 1903, 166.
(4) *Phot. Korresp.*, 1903, mai.
(5) *Bull. Soc. Franc. Phot.* 1902, 270.

Les *Farbwerke Bayer* et Cie ont une poudre éclair sans fumée le « Blitzlicht Bayer » qui est formée de magnésium et de peroxyde de manganèse, tandis que les « Blitzlichtpastillen » de Merck, qui donnent également satisfaction, sont formées de magnésium, charbon, salpêtre et azotate de strontium.

York-Schwartz et W. Knauer ont pris un brevet pour un mélange de parties égales de magnésium en poudre, acide borique et silice. Il ne doit développer que peu de fumée tout en donnant une flamme riche au point de vue photochimique (D.R.P. 101520).

Un autre brevet (D.R.P. 111155) décrit de prendre du magnésium en poudre, associé à des sulfates de calcium, strontium, baryum ou magnésium. Ce mélange n'est pas explosif, fume peu et se conserve.

F. Novak (1) a étudié ces dernières poudres éclairs de même que les produits de leur combustion et a trouvé que les mélanges dans les deux brevets peuvent se diviser en deux : 1° mélanges avec composants indifférents, qui ne partagent pas la combustion, ceux-ci ont en général une vitesse de combustion peu élevée ; 2° mélanges dans lesquels les substances donnent de l'oxygène pour la combustion du magnésium, à ceux-ci appartiennent, ce que l'on ne savait pas, ceux qui renferment des sulfates de calcium, magnésium, etc., leur vitesse de combustion est très grande.

Sensibilisateurs optiques. Écrans. — L'action de quelques matières colorantes jaunes comme sensibilisateurs dans la partie visible du spectre a fait l'objet d'études de E. Valenta. Il résulte de ses essais, qui embrassent un nombre assez grand de substances colorantes jaunes, que l'on peut diviser ces corps en trois groupes :

1° Les substances qui ne donnent aucune sensibilité ou qui par une longue exposition à la lumière n'offrent qu'une petite prolongation du spectre en agissant faiblement.

2° Les substances, qui, sans affaiblir l'action du bleu sur le bromure d'argent, donnent une bande puissante avec un maximum entre F et D, ce qui se joint étroitement à l'action du bromure d'argent.

3° Les substances qui agissent comme sensibilisateurs du vert et agissent en donnant une sensible atténuation du maximum du bromure d'argent.

Aux premiers groupes appartiennent : le jaune Azo, le jaune Mikado, le jaune Walk, la polychromine, etc. Dans le second on trouve la nitrophénine (Clayton), le jaune Thiazo (Bayer), le jaune de titane (Holliday). Le troisième groupe renferme les couleurs d'acridine et d'autres colorants de constitution inconnue comme le jaune coton II, et le jaune Canarie d'Holliday (2).

Le même auteur a étudié beaucoup de colorants tirés des goudrons ; plusieurs d'entre eux seraient utilisables comme sensibilisateurs (3).

Le Dr Miethe a fait une étude complète des isocyanines (voir plus loin, p. 806).

Les « *Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning* » à Hœchst, ont lancé un nouveau colorant de quinoléine découvert par le Dr König qui est très semblable au rouge d'éthyle (4) comme action mais il sensibilise plus loin dans le rouge ; il est désigné dans le commerce sous le nom d'orthochrome T. Il forme une poudre verdâtre cristalline, à reflets, qui se dissout dans l'alcool et dans l'eau avec une coloration rouge violet. La solution aqueuse à $\frac{1}{50000}$ additionnée de 1 % d'ammoniaque sert à sensibiliser les plaques, que l'on plonge trois minutes dans ce bain, pour les rayons orangé-jaunes et verts. On obtient après une courte exposition une bande qui va de C vers *h* et qui ne montre pas le minimum bien connu au commencement de l'action du bromure d'argent.

Ce colorant paraît excellent pour l'obtention de plaques « panchromatiques » et pourrait faire la concurrence au rouge d'éthyle, car il est meilleur marché.

Plaques et pellicules. — Bellach a déterminé la grosseur du grain du bromure d'argent dans différentes émulsions, il a trouvé qu'elle était, dans les émulsions non arrivées à maturité, de 0,0000015 mm. c. et après maturation de 0,000009 mm. c. Les émulsions du commerce se montrent dans beaucoup de cas comme formées d'un mélange de différentes émulsions arrivées à maturité. L'épaisseur de la couche des plaques sèches ordinaires a été trouvée par Bellach comme étant de 0,0242 mm., dans les diapositives et plaques photomécaniques, elle est de 0,01 à 0,02 mm. et dans les plaques orthochromatiques de 0,05 mm.

Le degré de noircissement des négatifs sur gélatino-bromure dépend, non seulement du nombre des grains par unité de volume, mais aussi de la grosseur de ces grains (5).

Des plaques sèches que l'on peut développer par simple immersion dans la potasse en solution ont été préparées par Petzold en imprégnant les plaques d'une solution de sulfite de sodium et d'hydroquinone et, d'après Reiss, (6), d'une solution comme la précédente mais à base d'acétonesulfitée au lieu de sulfite, on laisse ensuite sécher.

Pour la préparation des pellicules il y a à signaler plusieurs nouveautés. Les *Farbwerke Bayer* d'Elberfeld ont obtenu un brevet pour l'emploi de l'acétate de cellulose dans ce but (D.R.P 135474). La compagnie « Kodak » met dans le commerce sous le nom de « Kodoid » des pellicules sur carton ayant peu de tendances à l'enroulement. Les *Christoïds Films von Sandell* sont obtenus sur plaques de gélatine, elles sont durcies dans la formaline après exposition et développées ensuite comme les plaques sèches ordinaires (7).

---

(1) *Eders Jahresber f. Phot.*, 1903, 221.
(2) *Photogr. Korresp*, 1902, 155.
(3) *Photogr. Korresp.*, 1902, 209, 214.
(4) Voir l'article du Dr Miethe, p. 806.
(5) *Apollo*, 1902, 314.
(6) *Revue Suisse Phot.*, 1902. 314.
(7) *The amat. phot.*, 1902, 49.

En Angleterre un support en collodion et gélatine provenant de la précipitation d'une solution acétique de collodion et gélatine est employé pour la préparation des pellicules.

DÉVELOPPEMENT DE L'IMAGE LATENTE. — Quelques nouveaux développateurs sont venus s'ajouter à ceux signalés l'année dernière (1).

B. Homolka (2) a pu développer l'image latente à l'aide d'une solution de chlorure d'or. On se sert d'une dissolution à 1 : 1000 dans laquelle on laisse la glace pendant 15 heures pour avoir une image Le papier au bromure d'argent se laisse développer de même, particulièrement en ajoutant à la solution un peu d'acide phosphorique. Le papier aristotypique donne après une courte exposition (10 à 15 secondes) une image d'un bleu violet intense, si on le traite pendant 2 à 3 heures par une dissolution de chlorure d'or renfermant de l'acide phosphorique.

E. Valenta (3) a écrit au sujet d'un développateur rapide à base de pyrogallol additionné d'alcalis que le pyrogallol est connu comme le représentant de tout un groupe de révélateurs, qui développent lentement mais puissamment l'image latente et graduellement, au contraire des révélateurs dits rapides dont le métol est le type. Parmi ses défauts il a l'inconvénient de tacher les doigts en brun, de donner des solutions peu stables à l'air, mais il a aussi des avantages, comme de pouvoir corriger l'exposition à l'aide du bromure de potassium et de donner des demi-teintes bien graduées aussi y a-t-il un nombre assez grand de personnes qui emploient ce révélateur.

C'est un fait connu qu'il n'est pas possible d'utiliser les solutions révélatrices de pyrogallol avec un excès d'alcalis car de telles solutions, lorsqu'elles viennent au contact de l'air, brunissent rapidement et amènent un voile total de l'image au développement. En présence d'alcalis caustiques en excès il se forme un triphénolate

$$C^6H^3 \begin{cases} OM \\ OM \\ OM \end{cases} \quad M = K, L_1, Na,$$

qui est extraordinairement facilement décomposable.

Les recherches de Valenta ont montré qu'avec les alcalis caustiques, ajoutés seulement en quantité suffisante pour ne donner qu'un phénolate monoalcalin, en présence de sulfite de sodium la liqueur reste incolore et fournit un révélateur qui, sauf le révélateur au lithium, est notablement plus rapide que le révélateur au pyrogallol et à la soude Parmi les phénates dialcalins, celui de lithium est seul employable, tandis que les phénolates de potassium et de sodium agissent avec une excessive rapidité mais voilent les plaques. Les phénates trialcalins, qu'ils soient à base de potassium, sodium ou même de lithium, donnent des résultats dont on ne peut tirer aucun parti.

Pour la pratique il convient, d'après les expériences faites, de composer le révélateur ainsi qu'il suit :

	A	B_1	B_2
Sulfite de sodium cristallisé.	160	—	—
Eau	500	1000	1000
Pyrogallol	25	—	—
Potasse caustique	—	11,5	—
Soude caustique.	—	—	8

Pour l'usage on étend A à un litre et l'on prend A 1 partie, B1 ou B2 1 partie et Eau 1 partie. On fait ce mélange immédiatement avant l'emploi.

Lüppo-Cramer a trouvé qu'il était facilement réalisable de fixer la glace exposée et de la développer ensuite. Ceci est vrai pour des glaces au chlorobromure et au chlorure. Il compose son révélateur avec :

Métol	10	Solution de sel marin à $\frac{1}{10}$ 3 c. c.
Eau	500	

A 80 centimètres cubes de cette solution on ajoute 10 centimètres cubes de solution d'azotate d'argent à 10 %. Le développement est physique ; il se fait bien et on obtient des négatifs bleu-noir d'une bonne épaisseur. Un travail a été fait par le même auteur sur l'influence de plusieurs substances révélatrices dans une même solution (4).

Le nom de Pinakol P et de sel de Pinakol N a été donné par les *Farbwerke vormals Meister, Lucius et Brüning*, à Hœchst à deux préparations dont la dernière est une solution à 20 % de glycocolle sodé (amidoacétate de sodium) que l'on emploie à la place des alcalis dans la préparation des révélateurs rapides Le Pinakol P est un révélateur concentré au pyrogallol préparé avec du glycocolle sodé (5).

Ces deux produits ont été essayés à la *Kaiserliche königliche graphische Lehr und Versuchsanstalt* et on a constaté que le sel de Pinakol N était particulièrement bien approprié à l'obtention d'un développateur rapide unissant les avantages du révélateur au pyrogallol à une grande rapidité.

Les matières colorantes dont les solutions absorbent tous les rayons à l'exception du rouge et de l'orangé ont été souvent utilisées comme écrans afin d'arrêter les rayons actifs ; on en a rempli des cuvettes pour remplacer le disque rouge des lanternes, on en a additionné les révélateurs afin de pouvoir opérer au jour le développement.

(1) Nous supprimons la description de ceux d'entre eux signalés dans la revue de juin 1903 du *Mon. Scient.*
(2) *Phot Korresp.*, 1902, 36.
(3) *Phot. Korresp.*, 1902, 382.
(4) *Phot. Korresp.*, 1903, 101.

La maison Hesekiel met en vente une solution de ce genre, qui a la propriété de pouvoir s'enlever de la couche de gélatine par un simple lavage, et qui sert à permettre de développer à la lumière du jour. Dans le brevet Ludwig on appelle ce produit « Coxin » (1)

La plaque impressionnée est plongée dans la solution de coxin à l'abri de la lumière ; une fois que la gélatine est bien imprégnée de solution on peut sortir la glace au jour et développer. Le colorant mêlé au révélateur (écarlate de crocéine 3B) se dissout avec une couleur jaune et arrête les rayons actifs de la lumière du jour. Le procédé doit permettre de travailler sans chambre noire ; la chambre noire deviendrait donc presque superflue pour le spécialiste.

Photographie en couleurs naturelles. — En ce qui concerne le problème de la photographie en couleurs, problème dont on attend toujours une solution satisfaisante, les expériences de Worel à Gratz et de Neuhaus à Berlin sont à mentionner. Ces tentatives dépassent les résultats de Davanne, du Dr Wiener et de E. Vallot. Ce dernier (2) en 1895, était arrivé après trois ou quatre jours de pose à la lumière solaire à obtenir, sur un papier préparé avec les trois couleurs fondamentales, les couleurs correspondantes.

Les procédés des deux autres auteurs reposent sur le même principe, tous deux imprègnent le papier (Neuhaus opère avec une couche gélatinée) de combinaisons de matières colorantes dont les composants s'effacent sous l'influence lumineuse. Vient-on à copier une image transparente colorée avec une semblable couche, on obtient une épreuve colorée.

Afin de rendre les colorants employés plus sensibles à la lumière, Worel se sert d'anisol et Neuhaus d'eau oxygéné dans la préparation (3).

Fixage, lavage, renforcement et affaiblissement. — A. Ebert, dans ses recherches sur la catatypie au moyen de l'eau oxygénée en solution éthérée, a remarqué qu'une image traitée par cette dissolution subit un renforcement quand elle est formée par du gélatino-bromure ; ce phénomène s'accentue avec le nombre des traitements au point qu'il se produit un relief. Ce renforcement disparaît quand on met l'image en contact avec l'eau ; le négatif reprend alors son intensité primitive.

Cette observation d'Ebert, que le traitement à l'eau oxygénée provoque un renforcement d'une épreuve au gélatino-bromure, s'explique par la formation d'un peroxyde d'argent ; cette manière de voir est partagée par Lüppo-Cramer (4) et les faits parlent en sa faveur car lorsque le renforcement cesse par immersion du négatif dans l'eau il y a dégagement d'oxygène. Ebert a remarqué ensuite qu'une épreuve au bromure d'argent traité par une solution éthérée d'eau oxygénée prenait un ton brun sépia de telle sorte que ce traitement semble tout à fait approprié pour faire virer le ton des épreuves au bromure (5).

Valenta s'est occupé aussi du noircissement des épreuves à l'argent blanchies au sublimé (6). Dans sa communication il a combattu l'opinion de Hauberisser qui pense que le noircissement a lieu par suite de la formation de sulfure de mercure ou d'argent, et a vérifié l'exactitude de la manière de voir de Chappmann Jones qui pense que ce noircissement est dû à la production de mercure et d'argent métalliques associés à des quantités variables de chlorure d'argent.

Homolka (7) se sert pour faire noircir l'image de l'amidoacétate de sodium. On fait une solution à 20 %, additionnée de 5 % de ferricyanure, et pour l'usage on l'étend de 5 à 10 fois son volume d'eau.

Papiers photographiques aux sels d'argent, virages des tons photographiques des épreuves. — Pour obtenir des émulsions au collodion pour le papier à la celloïdine matte, qui sont spécialement bons pour le virage au platine, Valenta (8) a indiqué, d'après ses recherches, que la teneur en acide citrique et en sels d'argent ainsi que la nature de ces sels et celles des chlorures avaient une influence.

Le mieux est de prendre du chlorure de calcium, il est nécessaire en outre qu'il y ait des sels ammoniacaux aussi emploie-t-on une solution d'azotate d'argent ammoniacal pour préparer l'émulsion. Voici les prescriptions à suivre pour obtenir des papiers donnant par virage combiné à l'or et au platine des tons noirs purs.

	A	B_1	B_2	C	D	E
Collodion à 3 %	750 c. c.	—	—	—	—	—
Acide citrique	—	18 gr.	—	—	—	—
Alcool	—	30 c. c.	—	—	—	—
Chlorure de calcium anhydre	—	—	2,5 c. c.	20 c. c.	70 c. c.	—
Glycérine	—	—	0,7 gr.	—	—	—
Azotate d'argent (on dissout dans l'ammoniaque jusqu'à liqueur claire)	—	—	2,5 c. c.	—	—	—
Azotate d'argent on le dissout dans quelques centimètres cubes d'eau chaude)	—	—	—	2,5 c. c.	—	—
Ether	—	—	—	—	15 gr.	120 c. c.
	—	—	—	—	—	—

On ajoute B_1 à B_2 ce qui donne la liqueur B. On mêle pour l'usage A avec B, on verse ensuite C chaud et on ajoute D chaud aussi par petites portions en agitant, après cela on verse E.

(1) D.R.P., 136061.
(2) *Traité de Phot.*, II, 346 ; *Wiedemanns Ann.*, 1895, LV, *Mon. de la phot.*, XX, 318, 1892.
(3) *Phot. Korresp.*, 1902, 376 ; *Eders Jahrb. f. Phot.*, 1903.
(4) *Phot. Korresp.*, mai 1902. — (5) *Phot. Korresp.*, 1902, 235.
(6) *Phot. Korresp.*, 1902, 513. — (7) *Phot. Korresp.*, 1903, 19.
(8) *Phot. Korresp.*, 1902, 32.

On vire les images avec un virage à l'or et au borax, puis dans un bain de chlorure de platine et d'acide phosphorique.

Les bains de virage acides à l'or ont le désavantage d'attaquer les images à l'argent qu'il s'agit de virer, mais ils sont connus comme plus résistants que les bains de virage alcalins. Un bain acide qui ne possède pas les désavantages signalés plus haut, a été indiqué par A. Helain [1]. On le compose en faisant une solution de chlorure d'or, de thiocarbamide, de chlorure de sodium et d'acide tartrique dans l'eau.

E. Valenta, qui a expérimenté un très grand nombre de fois l'action des solutions de chlorure d'or en présence de thiocarbamide comme bains de virage pour les papiers aristotypiques ou les papiers à la celloïdine, a obtenu avec un excès très faible de thiocarbamide des résultats excellents en remplaçant l'acide tartrique par l'acide citrique [2].

Dans le virage des épreuves au bromure d'argent (transformation d'une image à l'argent en une épreuve au platine) Sommerville Winthorpe [3] se sert d'une liqueur contenant du chlorure mercurique et du chloroplatinite de potassium.

Le meilleur résultat est obtenu actuellement en se servant, pour le virage au platine des papiers mats à la celloïdine, d'un virage à l'or et au platine ; comme bain de platine le mieux est d'employer une solution combinée renfermant du platinite de potassium et de l'acide phosphorique. On peut remplacer très bien l'acide phosphorique par l'acide tactique [4] ou, en suivant l'opinion de Namias [5], de l'acide oxalique.

Le platine qui sert généralement pour modifier le ton en brun ou noir peut se remplacer par le palladium avec lequel on peut produire des tons allant du sépia au brun chocalat.

Le chlorure de potassium et palladium est plus cher que le sel de platine, mais les bains sont plus durables et plus avantageux à l'emploi que les bains au platine.

Mercier [6] pour les épreuves mates à l'argent recommande un bain de virage composé de chlorure double de potassium et de palladium additionné d'acide citrique et de sel marin. On favorise la tendance au brun du bain de virage en ajoutant une solution de molybdate d'ammonium.

Impression au platine. — Pour développer les images au platine C. F. Inston [7] indique le bain suivant :

Eau	90
Oxalate neutre de potassium	620

auquel on ajoute

Eau	620
Citrate acide potassium	15
Acide citrique	25

Lurtz [8] a obtenu un brevet pour la préparation d'un papier au platine avec une succession de couches sensibles, chacune étant posée après la dessication de la précédente.

Photocopies a base de chromates. — Le procédé aux chromates a joué parmi les divers procédés un rôle important en photographie. Il faut citer le procédé de Foxlee [9] qui consiste en un papier encollé à l'amidon à 3 % traité par une solution de bichromate à 2 %. On sèche et on expose. Les épreuves sont lavées, séchées et traitées par une solution épaisse de gomme arabique (Eau 24, gomme 16 et acide sulfurique 4) à laquelle on a mêlé la quantité nécessaire de couleurs à l'aquarelle. On lave après dessication le côté impressionné avec de l'eau froide, jusqu'à développement de l'image. On porte alors sur une plaque de verre et on développe avec le pinceau et de l'eau.

Dans un autre procédé [10] on se sert de papier à dessin imprégné d'une solution alcoolique de résine, encollé et préparé à la colle de poisson pigmentée. Après sensibilisation au bichromate de potassium on expose et développe à l'eau froide.

Sur l'action sensibilisatrice des isocyanines.

Par **M. A. Miethe**.

(*Chemische Industrie*, 1903, 54).

Lors d'une étude approfondie sur le pouvoir sensibilisateur des couleurs artificielles, que j'avais entreprise avec mon assistant le Dr A. Traube, l'action sensibilisante de la cyanine (Iodamyl-quinoléine-lépidine) se révéla à nous. Parmi tous les sensibilisateurs du rouge, ce colorant occupe une place tout à fait particulière, car son action sensibilisante s'étend dans la partie orangée du spectre plus loin que celle de tous les autres sensibilisateurs. Malgré cela la cyanine ne suffit pas aux exigences de la tech-

(1) *Brit. Journ. Phot.*, mai, 1902. — (2) *Phot. Korresp.*, 1902, 650.
(3) *Phot. News*, 1903, 227. — (4) *Amat. Phot.*, 1903, 186.
(5) *Eders Jahrb.*, 1903, 156. — (6) *Phot. Korresp.*, 1902, 334.
(7) *Apollo*, 1902, 188 ; *The Amateur phot.*, 1902, II, 23.
(8) D. R. P. 135, 472.
(9) *Phot. Magazine*, avril, 1902.
(10) *Saint-Louis du Canada Phot.*, 1902.

nique photographique car d'un côté le corps étant insoluble dans l'eau présente de grandes difficultés à l'emploi et d'un autre côté les plaques traitées avec cet agent ont une tendance manifeste à se tacher et à se voiler.

On fit alors des recherches pour voir si des corps constitués semblablement ne seraient pas mieux appropriés au but indiqué et tout d'abord on prépara une série des homologues des corps de la classe des colorants à base de quinoléine et de quinaldine-iodalkyle. On prépara, en commençant par l'iodo-méthylquinoléine-quinaldine, la série tout entière des composés homologues jusqu'à l'iodohexylquinoléine et quinaldine ainsi que plusieurs de ceux qui, sur un même colorant, ont fixé deux alkyles différents. A la place de l'iode le brome fut introduit dans le colorant.

Les colorants ainsi obtenus ont une coloration allant du rouge au violet; le rendement correspond approximativement aux données de Spalteholz au moins en ce qui concerne la couleur éthylée que seule il avait obtenue. Toute cette série de corps est désignée pour l'avenir à cause de ses propriétés spectrales communes, car leur spectre d'absorption montre une remarquable concordance. En opposition avec l'amylcyanine, qui ne possède qu'une forte bande d'absorption vers 597, les corps que nous venons de citer ont tous deux bandes d'absorption dont l'une est dans le vert et l'autre dans la partie jaune vert du spectre. Le tableau suivant donne un aperçu sur la situation des bandes d'absorption de quelques-unes de ces combinaisons.

	Bande principale	Bande secondaire
Amylcyanine.	597 $\mu\mu$	—
Méthylisocyanine	558	519
Ethylisocyanine.	568	517
Propylisocyanine	563	522
Hexylméthylisocyanine	560	519
Ethylméthylisocyanine	558	519

Ces corps sont tous solubles dans l'eau et dans l'alcool. La solubilité dans l'eau décroît avec l'augmentation de poids moléculaire. Les sous-produits qui prennent naissance en grande quantité dans la réaction peuvent être éliminés complètement par une série de cristallisations ; l'éthylisocyanine déjà isolé par Spalteholz est le corps le plus facile à préparer pur. Les expériences faites par Hoogewerff et W. A. van Dorp montrent que la quinaldineiodéthylée ne donne seulement qu'un colorant rouge quand on la traite par une solution de potasse caustique, nous avons pu les vérifier également en opposition avec Spalteholz, au moins en ce qui concerne les combinaisons méthylées ; nous avons obtenu un corps qui, par son spectre, ne se distingue de la iodométhylquinoléine quinaldine ordinaire.

Les corps que nous venons de citer peuvent avoir un emploi extraordinairement intéressant en photographie. Ce sont tous des sensibilisateurs optiques excessivement actifs et ils ont la propriété commune de présenter dans leurs deux bandes d'absorption deux maxima de sensibilité, d'élargir le champ dans le spectre et de donner une sensibilisation dans toute la partie du spectre apparent, par suite de ce *que ces deux groupes de bandes se confondent presque l'une avec l'autre.* Ici se placent, abstraction faite d'une série d'anomalies comme celles que l'on rencontre dans d'autres séries homologues des matières colorantes, quelques remarques motivées par les faits qui suivent. La courbe de sensibilisation, dans la partie apparente du spectre, est très étendue très régulièrement jusqu'au rouge avec les corps méthylés. Les homologues plus élevés montrent d'un côté une faible diminution dans la courbe de sensibilité au voisinage de la fin plus réfrangible du spectre ; d'un autre côté, quand le poids moléculaire s'élève, il y a un minimum de sensibilité au voisinage de la longueur d'onde 535 qui les rapproche de l'amylcyanine ordinaire, en laissant de côté les deux maxima sensibles. Les colorants méthylé et éthylé sont tout désignés pour la fabrication de plaques sèches panchromatiques, ils permettent d'obtenir des plaques ayant une facilité d'emploi pour toutes les régions du spectre. La sensibilisation va dans le rouge jusqu'à 670, une augmentation moins nette peut se constater plus loin encore, jusque dans l'infra-rouge. Pour l'usage dans la pratique l'éthylisocyanine se recommande parce que la courbe de sensibilité ne va pas trop loin dans le rouge et qu'elle permet de travailler avec une lumière jaune rouge.

Les actions, que provoque la sensibilisation quand on mélange les corps cités plus haut avec de l'amylcyanine, sont très particulières. Il arrive que le maximum, que possède l'isocyanine dans le vert, disparaît complètement et les parties, qu'aucun sensibilisateur n'avait pu faire venir, se présentent au contraire avec énergie.

Pour la pratique en ce qui concerne la préparation des plaques sèches, il semble que l'éthylisocyanine convient tout particulièrement parce que ce corps, comme on l'a fait remarquer, peut être préparé bien pur et par cela d'autant plus apte à l'usage photographique. On opère comme Spalteholz l'a indiqué pour l'obtenir. Le produit brut obtenu est recristallisé dans l'alcool pour obtenir une purification préliminaire ; les cristaux sont alors lavés à l'éther, recristallisés dans l'alcool étendu, et, en renouvelant ce traitement, débarrassés des substances résineuses qui se forment en même temps. Les plus petites quantités d'impureté produisent, comme cela a été observé avec l'amylcyanine, des manques et des voiles dans les bains ou encore la coloration de l'émulsion. Par suite de l'extraordinaire pouvoir tinctorial de l'isocyanine de très petites quantités suffisent pour obtenir le résultat cherché. On obtiendra le maximum de sensibilisation panchromatique en ajoutant à un litre d'émulsion 0,016 gr. de matière colorante ou en plongeant une plaque au gélatino-bromure pendant 1 à 2 minutes dans une solution à $\frac{1}{50000}$.

La Photorétrogression ou la disparition de l'image photographique latente

Par le **Dr Léo Backeland** (1)

Un des multiples avantages, que présente le procédé au gélatino-bromure d'argent sur les procédés photographiques plus anciens, consiste dans le fait que le développement des clichés peut être remis indéfiniment après l'exposition.

Des exemples ont été cités où des clichés ont été développés avec succès plusieurs années après l'exposition dans l'appareil photographique.

D'un autre côté on s'est demandé souvent si les résultats ainsi obtenus sont moins bons que ceux qui sont produits par développement immédiat après exposition et des faits directs ont été annoncés qui indiquent une disparition graduelle de l'image photographique latente.

L'étude de cette question nécessite des méthodes plus correctes que celles employées ordinairement par les photographes, et c'est sans doute la raison pourquoi cette question a fait émettre des idées très contradictoires.

La disparition graduelle de l'image latente invisible semble être le résultat d'une réaction chimique inverse de celle qui produit cette image sous l'influence de la lumière et je propose de désigner ce phénomène sous le nom de Photorétrogression.

Très probablement nous avons affaire ici avec ce que l'on appelle en chimie une réaction réversible, semblable à celles que l'on observe dans tous les phénomènes de dissociation ou de double décomposition où sous l'action de deux énergies opposantes, deux systèmes différents tendent à se produire ce qui a pour résultat un phénomène d'équilibre déterminé par une réaction partielle dans un sens et dans l'autre.

Qu'une pareille condition d'équilibre puisse exister a été déjà démontré par l'étude de la photodécomposition du chlorure d'argent pur lorsqu'on l'expose à la lumière dans des tubes scellés. Citons en passant qu'un champ presque vierge de recherches et d'étude est ouvert pour le physicochimiste qui voudrait déterminer les limites de la photodissociation de plusieurs composés chimiques et les facteurs qui interviennent pour déterminer cette limite.

Cette étude ne doit pas nécessairement se borner aux sels d'argent ni à des combinaisons ordinairement classées comme sensibles à la lumière. Des combinaisons inorganiques très stables peuvent subir de profondes altérations sous l'influence de la lumière, comme j'ai pu le constater dans un travail antérieur sur la photooxydation de l'acide chlorhydrique (2). Cette dernière réaction est d'autant plus intéressante par le fait que par elle l'acide chlorhydrique en présence de l'oxygène se laisse oxyder sous l'influence de la lumière à la température ordinaire, tandis que nous savons depuis longtemps qu'une solution aqueuse de chlore soumise aux rayons solaires, donne de l'oxygène, de l'acide chlorhydrique plus ou moins mélangés à d'autres produits.

Ici aussi nous sommes en présence d'une réaction réversible et qui pourrait être considérée comme le type des réactions qui se produisent dans la photorétrogression :

$$H^2O + Cl^2 \rightleftarrows 2\,HCl + O.$$

Je n'essayerai pas ici de décider quelle réaction chimique se passe dans la production de l'image photographique latente, ni dans sa photorétrogression. Je considère une semblable entreprise comme infructueuse aussi longtemps que nous ne pouvons pas nous baser sur des recherches de laboratoire plus complètes et plus multiples que les maigres résultats que nous trouvons dans la littérature sur ce sujet.

Sans entrer donc dans des spéculations théoriques plus avancées, nous pouvons dire que la photorétrogression était connue longtemps avant l'invention de la plaque sèche. Dans le procédé Daguerreotype on savait que l'image ne pouvait être retenue dans un état développable que pendant quelques heures après l'exposition si on désirait obtenir des résultats satisfaisants.

Des faits semblables ont été observés pour le procédé au collodion humide, quoiqu'ici on puisse l'attribuer à la condition physique spéciale de la couche qui doit être humide.

Pour les plaques sèches on peut le mieux observer la photorétrogression, dans ces cas où le temps d'exposition a été réduit au minimum, par exemple dans les clichés sous exposés. Mais même alors le phénomène peut être difficile à observer si ce n'est qu'en se plaçant dans des conditions spéciales.

Dans tous les cas ou l'exposition a été suffisante ou plus que suffisante il est très difficile d'observer la photorétrogression et c'est là probablement le motif pourquoi tant de rapports contradictoires ont été émis sur ce sujet.

J'ai étudié ce phénomène avec des plaques sèches, des pellicules, du papier au bromure et du papier au chlorure.

---

(1) Note présentée au cinquième Congrès international de chimie à Berlin.
(2) Backeland. *Bull. académique Royal de Belg*, 1886, t. XI n° 3.

Pour toutes mes expériences je prend un cliché étalon, choisi spécialement dans ce but et possédant une gradation délicate, sans fortes lumières ni places transparentes. Je me sers également d'une échelle sensitométrique semblable à celles dont on se sert pour les essais sensitométriques ordinaires des plaques sèches, et qui consistent en une plaque de verre divisée en carrés numérotés obtenus par différentes épaisseurs d'un pigment opaque.

Comme source de lumière, j'emploie une bougie normale, la même qualité de bougie étant employée dans toutes mes expériences.

Pour réduire les erreurs d'observation au minimum j'ai toujours répété mes expériences au moins quatre fois. Ma manière d'opérer consiste à placer l'échantillon de plaque sèche, pellicule ou papier en contact direct avec l'échelle sensitométrique ou le cliché et de l'exposer ainsi pendant un temps déterminé à une distance constante de la bougie allumée.

Je prends aussi toutes les précautions nécessaires pour m'assurer que l'expérience n'ait lieu que quand la bougie brûle sous des conditions normales.

Dans chaque série des essais, quelques-unes des plaques, pellicules ou papiers sont développés immédiatement, et le développement est poussé aussi loin que possible c. a. d. jusqu'à ce que l'image ne gagne plus en intensité. Les résultats ainsi obtenus sont numérotés et classés pour une comparaison future. Un nombre égal de plaques, pellicules ou papiers exposés sous la même condition sont mis de côté dans l'obscurité, sans les développer, et ne sont développés que plus tard à des intervalles spécifiés. Toutes précautions sont prises, en conservant les échantillons, de manière à exclure la possibilité d'influences étrangères sur les produits sensibles. En développant les essais je me sers rigoureusement d'un révélateur de même composition et de même température, et le développement s'opère sous des conditions identiques. Dans chaque cas l'image est développée aussi longtemps qu'elle gagne en force ou en détail et cela sans considération pour un commencement de « voile ».

Dans chaque cas j'ai choisi un révélateur que l'expérience m'avait indiquée comme convenant le mieux au produit sensible soumis à l'essai.

Quelques expériences ont été répétées avec des révélateurs différents, mais dans chaque cas les résultats ne furent comparés qu'avec ceux obtenus par des révélateurs identiques.

J'ai observé cependant que chaque fois la photorétrogression est observable elle se produit par chacun des révélateurs employés de sorte que la nature de ces derniers ne semble pas avoir grande influence dans ce phénomène.

Dans mes premières expériences je suis bientôt arrivé à la conclusion que certaines variétés de films et papiers au bromure et au chlorure d'argent montrent la photorétrogression à un degré très prononcé même après des laps de temps relativement courts, tandis que d'autres variétés et surtout les plaques sèches le montrent moins.

Ces différences sont dues principalement à des causes chimiques et tiennent surtout à la composition différente de l'émulsion comme nous le verrons plus loin.

Avec certaines espèces de papier et de pellicules la photorégression peut être distinctement observée après un temps aussi court que quarante-huit heures après l'exposition. L'image développée après ce temps fut invariablement plus faible que celle obtenue directement après l'exposition ; au bout de quelques jours, les résultats deviennent plus décisifs, et après deux mois dans certains cas, le révélateur ne parvint plus à produire qu'une image très faible.

Qu'il me soit permis de répéter ici ce que j'ai dit plus haut, que ces résultats ne deviennent bien apparents que dans ces cas où l'exposition a été insuffisante et où par conséquent l'image a été sous exposée.

Dans ces cas seulement, le développement peut être poussé à ses dernières limites et après que tout le sel argentique qui a subi l'action de la lumière aura été réduit, l'image ne gagnera plus en densité, même si le révélateur est laissé en contact pour un temps considérable. Le seul effet obtenu alors par un développement prolongé est de produire un « voile » gris qui couvre toute l'image sans la renforcer et sans changer les densités relatives de ses différentes parties.

Dans les images amplement exposées, et sous ce nom nous désignons celles qui ont obtenu un léger excès de pose, cette condition n'existe pas ; en les développant nous arrivons à une certaine phase où on est obligé de l'arrêter non parce que l'on veut éviter le « voile » mais parce que les ombres et demi-tons acquièrent une trop grande densité qui serait préjudiciable dans le cliché et qui dans nos expérience empêche totalement de constater les légères différences produites par photorétrogression.

Tous les photographes expérimentés préfèrent plutôt donner trop d'exposition que trop peu quand il s'agit de faire un cliché. Cette manière de faire est d'autant plus recommandable qu'elle évite les effets non désirables de la Photoregression.

Il y a plusieurs cas cependant où il est impossible de donner une exposition suffisante ; par exemple quand on fait des instantanées et ici le phénomène dont nous nous occupons peut produire des inconvénients sérieux.

Ce phénomène peut devenir encore plus préjudiciable dans certaines méthodes d'impression et de développement automatique comme il a été pratiqué depuis quelques années sur une large échelle par quelques établissements qui s'occupent de ce genre d'industrie.

Comme la matière première engagée dans ces opérations peut représenter des milliers de dollars à la fois, il est tout naturel que dans ces cas, la photorétrogression mérite d'être prise en considération.

Il y a quelques années quand ce genre d'industrie, mieux connu sous le nom de « photographie kilométrique », fut d'abord pratiqué à New-York, mon attention fut appelée sur un cas où un rouleau de papier au bromure d'environ 500 mètres de longueur et de 65 centimètres de largeur qui avait été imprimé automatiquement à la lumière artificielle ne laissa pas développer les images à la force voulue, quoiqu'un échantillon d'essai exposé sous des conditions identiques, mais développé immédiatement après l'exposition, avait donné les résultats désirés une semaine auparavant.

L'instrument automatique qui réglait le temps d'exposition, la qualité constante de la lumière, et l'uniformité absolue de la couche sensible sur toute la longueur du rouleau, ainsi que les conditions du révélateur et en général tous les facteurs qui pouvaient avoir une influence en cette circonstance furent minutieusement vérifiés sans pouvoir expliquer l'étonnante différence dans les résultats. Vers cette époque j'avais justement commencé l'étude de la photorétrogression et c'est à ce dernier phénomène que j'ai pu attribuer les divergences dans les résultats. Mes conclusions ont été vérifiées après par des expériences directes entreprises dans ce but.

M. A. J. Johnstone de New-York m'a rapporté des cas semblables qui ont été observés récemment pendant le développement des bandelettes pelliculaires négatives et positives telles qu'on s'en sert pour les appareils à photographie animée dans le genre du cinématographe.

Par exemple un grand rouleau de pellicules, exposé en Europe et dont une bande d'essai avait été développé là de manière à se renseigner si le temps d'exposition avait été correct, fut ensuite envoyé à New-York pour la soumettre au développement. Mais on essaya en vain de produire un résultat satisfaisant, les images étant considérablement plus faibles que celles développées immédiatement après l'impression. Cependant on a employé le même révélateur dans les mêmes conditions et quand on réexpédia le rouleau en question en Europe on n'y parvint plus à obtenir de meilleurs résultats.

Un autre cas m'a été cité où un rouleau de pellicule d'un cinématographe fut expédié des Iles Philippines pour le faire développer à New-York. L'exposition avait été faite par un homme compétent qui, de plus, s'était assuré au moyen d'une bande d'essai que l'image était suffisamment exposée. Arrivé à New-York le rouleau montra tous les signes de photorétrogression et on ne parvint pas à le développer suffisamment. Dans ce cas particulier la pellicule avait été soumise pendant le temps relativement long du voyage à un climat humide et chaud représentant exactement les meilleures conditions pour que la photorétrogression se produise, comme nous le verrons plus loin.

J'ai essayé de déterminer par l'expérience directe quels sont les facteurs qui font sentir leur influence dans ce phénomène.

Température. — Des plaques sèches, du papier au bromure et au chlorure d'argent furent exposés comme je l'ai indiqué plus haut. Un certain nombre des essais furent développés immédiatement, le même nombre furent mis dans une bouteille munie d'un bouchon de verre et tenus ainsi dans un réfrigérateur où la température oscillait en — 1°C. et — 4°C.

Un nombre égal d'essais furent tenus pendant une semaine dans une bouteille de verre mais soumis à une température entre 40°C. et 48°C. Au bout de trois jours la photorétrogression fut très marquée pour les essais tenus à haute température tandis qu'elle ne fut pas apparente pour ceux tenus dans le réfrigérateur.

Humidité. — On répéta les essais précédents, mais en plaçant quelques-uns dans un vase en grès bien fermé avec un couvercle. Au centre du fond du vase on plaça un grand bocal cylindrique de verre contenant de l'acide sulfurique à 66°Bé pour maintenir une atmosphère bien sèche.

D'autres essais furent placés dans un vase semblable mais dont le verre contint de l'eau distillée au lieu de l'acide sulfurique pour maintenir une atmosphère chargée d'humidité. Les deux vases furent placés dans une même chambre dont la température oscilla entre 18°C. et 27°C. Au bout de deux semaines les essais furent développés. Tous indiquaient la photorétrogression mais le phénomène fut considérablement plus apparent pour les essais soumis à l'air humide.

Alun de chrome. — Dans toutes les expériences précédentes je remarquai que certaines plaques sèches montrèrent invariablement moins de photorétrogression que certaines pellicules ou papiers. De même des pellicules ou des papiers de certaines marques se montrèrent moins sujets à ce phénomène que d'autres. L'analyse m'indiqua que les pellicules ou les papiers qui montrent le plus facilement la photorétrogression sont ceux qui ont une réaction acide et qui contiennent des sels de chrome.

Pour décider jusqu'à quel point la présence d'un sel de chrome a une influence sur ce phénomène, je préparai une émulsion au bromure d'argent et, après l'avoir divisée en deux moitiés, j'ajoutai à l'une de l'alun de chrome.

L'autre moitié fut laissée sans addition et les deux émulsions servirent à couvrir quelques verres et quelques papiers d'essai. Ces échantillons furent séchés dans les mêmes conditions puis furent exposés et développés à de longs intervalles.

La photorétrogression fut considérablement plus visible dans les essais contenant du chrome que dans les autres sans ce métal.

Acidité. — Dans l'expérience précédente, j'ai remarqué que les essais contenant de l'alun de chrome avaient une réaction légèrement acide. Pour déterminer si l'acidité ou l'alun de chrome a une plus grande influence j'ai répété l'expérience de la manière suivante : A toute l'émulsion j'ai ajouté la même quantité d'alun de chrome, puis j'ai divisé le liquide en deux portions. L'une des portions fut employée pour couvrir du verre et du papier à l'état tel ; l'autre reçut l'addition de quelques gouttes d'ammoniaque juste assez pour déterminer une réaction faiblement alcaline.

Un essai initial ne montra peu ou pas de différence dans la sensibilité dans les préparations, mais au bout de quelques semaines la photorétrogression fut moins prononcée dans les essais exécutés avec l'émulsion légèrement alcaline.

J'ai ensuite comparé une émulsion neutre contenant du chrome avec la même émulsion ne contenant pas de chrome, mais légèrement acidifiée au moyen de l'acide citrique. L'émulsion acide produit plus de photorétrogression que l'émulsion neutre contenant du chrome.

Dans toutes les expériences énumérées les essais furent conduits de la même façon pour chaque série d'expériences, mais, dans certains cas, le développement des essais dut être remis pour une période plus ou moins longue jusqu'à ce que le moment fut arrivé où la différence dans les résultats fut assez concluante. C'est un fait bien connu que certaines émulsions dont on se sert pour la fabrication des pellicules et du papier reçoivent souvent une forte addition d'alun de chrome, soit qu'on veuille rendre

la couche insoluble dans l'eau tiède, soit qu'on désire augmenter la viscosité de l'émulsion pour les besoin du couvrage à la machine.

Les plaques sèches, au contraire, ne nécessitent pas souvent cette addition.

De plus, les émulsions « mûries » par l'application de la chaleur sans emploi d'ammoniaque ont presque toujours une réaction neutre ou légèrement acide, et, en ajoutant de l'alun de chrome, cette réaction deviendra plus prononcée.

Les émulsions « mûries » à l'ammoniaque auront presque toujours une réaction alcaline qu'un lavage prolongé ne parvient pas à faire disparaître entièrement et l'addition d'un peu de sel de chrome ne leur donnera pas nécessairement une réaction acide.

Je dois mentionner ici que les émulsions faites d'après le procédé à l'ammoniaque mais traitées à la machine centrifuge, peuvent donner après que le bromure d'argent est réincorporé dans la gélatine fraîche une émulsion neutre ou légèrement acide suivant le degré d'acidité de la gélatine. Toutes les émulsions neutres ou légèrement acides donnent généralement des papiers, pellicules ou plaques qui se conservent mieux et qui ont moins de tendance à causer le « voile » après quelque temps de fabrication ; il se fait donc que ce sont précisément ces émulsions qui sont les plus disposées à montrer la photorétrogression.

Dans ce rapport, chaque fois que j'ai parlé de papiers au chlorure d'argent, j'ai voulu désigner des papiers du type « Vélox » et fabriqués avec des émulsions contenant du chlorure d'argent et de la gélatine, mais sans excès de nitrate d'argent et sans aucun sel d'argent soluble, et qui sont destinés à produire des images par développement alcalin et non par noircissement direct.

Conclusions

La photorétrogression se produit dans des plaques de verre, pellicules et papiers recouverts de gélatino-bromure d'argent ou de gélatino-chlorure d'argent.

La photorétrogression devient surtout visible pour les images sous-exposées. Dans certaines conditions favorables la photorétrogression peut se montrer au bout de 48 heures après l'exposition.

La photorétrogression se produit plus rapidement à des températures élevées qu'à des températures basses.

La photorétrogression se produit moins dans une atmosphère humide que dans une atmosphère sèche.

La photorétrogression est plus apparente dans des émulsions acides que dans les émulsions neutres ou alcalines.

De l'action électrolytique des parcelles métalliques dans les papiers sensibles

Par le Dr Leo Backeland [1].

Dans l'industrie des papiers photographiques, on emploie exclusivement des matériaux de toute première qualité, et la fabrication est conduite avec les soins les plus minutieux.

Malgré toutes ces précautions, il arrive parfois que des impuretés se glissent dans les matières premières et occasionnent au fabricant, bien des ennuis, dont il ne s'aperçoit souvent que plus tard.

Parmi ces impuretés nous pouvons citer les parcelles métalliques, comme étant celles qui sont le plus à redouter. Leur présence est due à différentes causes. Parfois elles sont amenées dans les chiffons, qui, quoique bien assortis, ne sont pas toujours exempts d'une agrafe, d'un bouton, ou d'un autre objet métallique qui est broyé en fines particules, en passant avec les chiffons dans les défileuses.

Parfois aussi un fil de cuivre de la toile métallique sans fin se détache, ou bien une lame d'acier ou de bronze des défileuses peut par usure ou frottement dégager une poussière métallique qui peut causer bien des dégats avant qu'on en ait pu découvrir la source

Certaines fabriques de papier, ont employé de puissants électro-aimants au contact desquelles la pâte à papier abandonne les parcelles de fer qui peuvent s'y trouver. Mais ces électro-aimants ont le désavantage de n'attirer que le fer et pas les autres métaux.

Il se peut aussi que le sulfate de baryum dont on recouvre en couche épaisse le papier photographique contienne des impuretés métalliques, j'ai rencontré des cas où de la poussière métallique s'était mêlée au produit à cause d'un engrenage défectueux dans l'un des mélangeurs. Parfois la rouille des clous mal enfoncés dans les barils, dans lesquels on expédie la baryte, peut se mêler à ce produit.

Dans un cas pareil le contenu entier du baril n'est pas rendu impur et l'analyse chimique préliminaire d'un échantillon prélevé sur la masse ne montrera pas nécéssairement la partie contaminée.

C'est une des raisons pour lesquelles j'ai toujours insisté pour que tout sulfate de baryte employé à couvrir du papier soit d'abord mis à digérer avec une solution diluée d'acide sulfurique et ensuite soigneusement lavé dans une eau pure.

Quelle que soit la manière dont ces parcelles métalliques se sont introduites dans du papier qui doit servir ultérieurement à la fabrication des papiers photographiques, leur présence se manifestera clairement lorsqu'on l'aura recouvert d'une émulsion à l'argent.

Dans les papiers à impression directe, contenant des sels d'argent solubles et ayant une réaction plus ou moins acide, chaque parcelle métallique produira un point noir dont l'aspect et la grandeur dépendront entièrement des conditions physiques de la parcelle, si le papier est baryté comme le sont

---

(1) Note présentée au 5e congrès international de chimie à Berlin.

la plupart des papiers à impression directe. Ces taches noires peuvent ne se montrer que plusieurs jours après le couvrage par l'émulsion argentique car il faut quelque temps avant que le métal produise son action à travers la couche de sulfate de baryte. Quoique les points noirs se montrent le plus souvent avant l'impression à la lumière il arrive parfois qu'ils ne se produisent pourtant que dans le bain de virage ou dans le bain de fixage.

Dans les papiers à développement, c'est-à-dire ceux qui contenant seulement des sels d'argent insolubles, et ne contenant pas, ou fort peu, d'acide libre, la présence de ces parcelles métalliques, ne se montre qu'après le développement.

Avant le développement le papier ne montre rien d'anormal mais dès qu'on applique le révélateur il s'y forme des points blancs non développés parfois grands, parfois petits, souvent par milliers, si la poussière métallique se trouve à l'état finement divisé.

Chacune de ces taches, soit grande, soit petite, semble être un point ou l'émulsion ait perdu la sensibilité et où elle refuse de se laisser réduire sous l'action du révélateur.

Au premier abord, les deux genres de papier semblent agir dans les mêmes conditions d'une façon si différente que j'ai voulu étudier la question afin de voir qu'elle est la cause de cette différence. Par l'examen au microscope des épreuves montrant ce défaut j'ai trouvé que la tache blanche contient au centre un petit nucleus noir bien visible dans les uns, à peine visible dans les autres.

Dans les cas où il ne se montrait pas, je suis parvenu à le découvrir en grattant délicatement la couche extérieure à l'aide d'un scalpel bien aiguisé, la parcelle métallique était souvent cachée par la couche de baryte et ainsi séparée de la couche argentique l'action de la parcelle métallique se manifestait à travers la couche de baryte qui souvent cache le point noir. Il m'a parfois été possible de reconnaitre la nature de ces points métalliques lorsqu'ils étaient assez grands pour pouvoir être enlevés sous le microscope au moyen d'une aiguille.

En y faisant agir une goutte d'acide nitrique dilué je suis parvenu à produire un reflet métallique semblable à celui du cuivre ou du bronze.

Ensuite après neutralisation partielle, au moyen d'azotate de soude et de l'addition d'une goutte de ferrocyanure de potassium la réaction caractéristique du cuivre se produisait.

La présence d'une parcelle métallique sur un papier à développement a donc comme résultat final de rendre insensible l'émulsion d'argent avoisinante et d'empêcher la réduction de l'argent par le révélateur laissant ainsi une tache blanche, la parcelle elle-même devient noire.

Comme explication de cette action j'ai émis l'hypothèse suivante :

Une parcelle métallique située au voisinage d'une couche d'émulsion argentique constitue un élément électrique en miniature. Le métal lui-même est attaqué et attirera les ions d'argent, tandisque les ions du brome, du chlore ou de l'oxygène se distribuent dans la pellicule sensible avoisinante. L'argent déposés sur la parcelle métallique formera un point noir ; les ions de brome, de chlore ou d'oxygène empêcheront la réduction photographique des composés d'argent de se produire dans la zone où ils se sont accumulés, formant ainsi une tache blanche au centre de laquelle se trouve un nucleus noir.

Afin de m'assurer de la justesse de cette hypothèse j'ai essayé de faire la synthèse de ces effets de la manière suivante.

Dans une chambre obscure j'ai placé sur une plaque de verre, une feuille de papier au bromure d'argent non exposée, et je l'ai mouillée uniformément avec une solution aqueuse contenant environ 1/2 $^0/_0$ de bromure de potassium.

J'ai mis en contact avec la couche sensible de ce papier et à une distance d'environ 3 millimètres l'une de l'autre les pointes de deux fils de platine bien propres. Ceux-ci étaient reliés à une pile électrique ayant un voltage d'environ 1,3 v. j'ai laissé agir pendant 20 minutes environ. Après ce laps de temps j'ai enlevé les électrodes de platine j'ai lavé le papier et je l'ai exposé pour une ou deux secondes à la lumière d'une lampe ordinaire afin de le « voiler ». J'ai placé ensuite la feuille dans un bain révélateur ; la surface sensible a pris bientôt une teinte grisâtre uniforme excepté au deux points où les électrodes avaient touché la surface. La cathode avait laissé un point noir entièrement semblable à celui produit par les particules métalliques. La place de l'anode était marquée par une tache ronde, blanche. J'ai repété cette expérience à maintes reprises en obtenant toujours le même résultat. J'ai donc produit artificiellement le défaut causé par les parcelles métalliques, avec cette différence cependant que le point noir, correspondant à la zone électro-négative, était situé au dehors de la zone électro-positive insensible.

Une objection a été soulevée contre ma théorie.

La voici : Pourquoi les papiers à impression directe montrent-ils un point noir, et non pas une tache blanche insensible ?

Les faits sur lesquels cette objection repose sont plus apparents que réels.

Lorsqu'il y a une parcelle métallique dans un papier à impression directe, elle se montrera par un point noir lorsque le papier est fraîchement fabriqué, mais lorsque le papier vieillit et devient légèrement jaunâtre, la zone blanche ou insensible apparaîtra peu à peu et deviendra plus apparente de jour en jour de façon à ressembler exactement au halo que l'on remarquera dans les papiers à développement.

La zone blanche apparaîtra mieux encore si l'on met le papier à impression dans un bain révélateur dilué.

Ces taches blanches, apparaissant dans les papiers à développement et causées par la présence de parcelles métalliques, ont souvent à tort, été prises pour des défauts analogues, provenant de causes toute différentes.

Je me souviens entre autres, d'un cas où plusieurs chimistes, chargés d'examiner un papier ainsi détérioré, déclarèrent que les taches devaient être produites, soit par des impuretés graisseuses dans l'émulsion, soit par des poussières, soit par l'irrégularité de qualité du bromure d'argent, dont certaine portion n'aurait pas été aussi sensible que le reste du produit.

En cas de doute il y a toujours moyen de déterminer si les taches blanches sont produites par la présence d'une parcelle métallique. Il suffit de les examiner au microscope. Si la parcelle y est, les taches montreront toujours un nucleus noir situé au centre de la zone blanche.

S'il n'est pas toujours immédiatement visible c'est que la parcelle est cachée, soit dans le papier, soit dans la couche de baryte, sous l'émulsion d'argent.

Dans ce cas, il suffira de gratter.

Méthode pratique pour la détermination quantitative de l'argent dans les papiers photographiques

Par le Dr **Leo Backeland** (1)

Tous les fabricants de papiers photographiques savent combien il est important, que la couche de matière sensible soit uniformément, et régulièrement distribuée par la machine à couvrir. Cependant cette opération, si simple à première vue, est sujette à l'influence de plusieurs facteurs, qui font sentir leur influence. Parmi ces derniers nous pouvons citer l'attraction capillaire ; les conditions physiques et chimiques de l'émulsion, telles que la viscosité, la température, etc. ; la qualité du papier brut ; la température et la condition de sécheresse de ce dernier ; la surface du papier ; la température et l'état hygrométrique de l'atmosphère dans la chambre à couvrir ; et, en dernier lieu et surtout, la construction de la machine elle même, et la vitesse avec laquelle elle opère.

Il est naturel que le fabricant essayera de couvrir le maximum de papier avec une quantité minima d'émulsion. Mais la question d'économie devient secondaire dans la fabrication d'un bon produit. Cependant un fabricant trop généreux, et qui couvrirait son papier d'une couche d'émulsion trop épaisse, peut arriver à produire un papier aussi défectueux que s'il était couvert trop parcimonieusement.

Il est donc fort important d'avoir à la main un moyen facile, qui puisse permettre de juger des variations d'épaisseur de couvrage, et d'être à même de le comparer à un couvrage type.

Comme la couche de matière sensible est en tous cas fort mince, il serait difficile d'en déterminer les variations d'épaisseur, par une mesure simple et directe. La détermination quantitative de l'argent contenu dans une unité de surface nous permet d'arriver à ce résultat. Une des méthodes analytiques habituelles pourrait être employée dans ce but. On pourrait, par exemple, amener en solution cyanique l'argent contenu dans une certaine quantité de papier, le séparer ensuite et en déterminer l'argent par les méthodes ordinaires ; cependant ceux qui ont essayé ceci savent combien il est difficile d'enlever tout l'argent d'une certaine quantité de papier, et les lavages nécessaires impliquent nécessairement le traitement d'un grand volume de liquide qu'il est nécessaire de concentrer ensuite.

La méthode par incinération du papier, où l'on détermine ensuite l'argent dans les cendres, a également des inconvénients ; elle devient trop longue et trop délicate pour ces établissements où ces analyses doivent se faire tous les jours.

Je suis arrivé à adopter la méthode électrolytique, assez simple dans l'exécution. Dans un goblet en verre d'environ 500 centimètres cubes je suspends deux lames de platine de 10 × 10 centimètres cubes l'une étant l'anode, l'autre la cathode. Au moyen d'un fil de platine, elles sont reliées à un ou deux accumulateurs ordinaires dont le voltage est donc de 2-V à 4-2 V.

Je remplis le verre jusqu'à hauteur de 3 centimètres cubes du bord, avec une solution de 5 $^0/_0$ de *cyanure* de potassium pur, et je place, entre les *électrodes* de platine, une certaine quantité du papier qui doit être examiné.

Afin de simplifier l'opération, je prends toujours du papier d'un format commercial régulier ce qui m'évite des pesées. Dans les Etats-Unis je préfère employer 6 feuilles de 4 × 5 pouces que je coupe en petits morceaux et que je jette ensuite dans la solution. Il me suffit alors de multiplier par 24, afin de connaître la quantité d'argent, contenue dans un « *gross* » laquelle est l'unité commerciale en Amérique.

Il faut veiller à ce que les morceaux de papier soient bien submergés dans la solution et qu'ils n'adhèrent pas l'un à l'autre ; il sera donc bon de les froisser avant de les mettre dans le liquide.

Il est très important de n'employer que des courants de faible voltage, autrement l'argent en se séparant pourrait ne pas former une masse uniforme à la cathode. Afin que l'argent ne se présente pas sous une forme pulvérulente, j'ai trouvé prudent de ne pas excéder 4 volts.

En prenant un accumulateur de fort ampérage, on peut faire plusieurs déterminations en même temps. En quarante huit heures, et souvent en bien moins de temps, tout l'argent se trouvera déposé sur la cathode.

Avant de peser cette dernière, il faudra la laver en la plongeant délicatement dans de l'eau distillée puis la sécher.

En reprenant l'essai pendant quelques heures, et en pesant de nouveau, on pourra s'assurer sans le moindre doute que tout l'argent a été déposé. Pour un nouvel essai on lave la cathode de platine en la plaçant dans l'acide nitrique, qui dissout l'argent, puis on la lave, et on la sèche.

Dans mon laboratoire, j'avais ainsi six électrolyseurs, qui étaient reliés à deux accumulateurs.

Au moyen d'une aiguille j'avais marqué sur chaque cathode son poids, pour éviter de la repeser chaque fois.

Les papiers photographiques contiennent rarement d'autres métaux qui pourraient se déposer en même temps que l'argent dans les conditions spéciales d'électrolyse indiquées plus haut.

(1) Note présentée au 5e Congrès International de chimie à Berlin.

Méthode pour déterminer l'altérabilité relative des photographies

Par le Dr Leo Backeland [1]

En travaillant la question de l'inaltérabilité relative des épreuves photographiques, j'ai publié, il y a environ dix ans, une méthode d'essai dont je me suis servi couramment dans mon laboratoire.

A cette époque se menait toute une polémique pour déterminer quels procédés donnent des épreuves inaltérables, et à cette occasion plusieurs erreurs se sont glissées dans la littérature photographique. La discussion avait souvent été menée par des personnes qui n'étaient pas assez au courant des méthodes scientifiques rigoureuses du laboratoire ; de plus la plupart des procédés qu'on discutait étaient nouveaux. Il devint donc nécessaire de pouvoir assurer une méthode pratique, qui puisse servir de guide pour ces questions.

L'épreuve du temps semblant alors être la seule qui put être prise en considération par les gens désireux de conserver leurs épreuves.

Et pourtant il arrive que cette épreuve du temps donne des résultats différents, sous différentes conditions. Ainsi il m'est souvent arrivé que des épreuves photographiques faites en Europe, et qui s'étaient très bien maintenues sous ce climat, s'altéraient considérablement, dès le premier été qu'elles étaient en ma possession ici, aux Etats-Unis, et s'effaçaient presque complètement après deux ou trois saisons.

Ceci est dû surtout à la plus grande quantité d'humidité contenue dans l'atmosphère dans certaines parties des Etats-Unis, durant les mois d'été ; la chaleur et l'humidité combinées, arrivant ainsi à produire des changements chimiques dans l'image photographique.

Lorsque je fis les expériences, dont j'ai parlé plus haut, j'étais très intéressé dans l'industrie des papiers photographiques et je désirais trouver une méthode rapide et sûre, qui me permît de différencier les épreuves inaltérables de celles qui ne le sont pas, afin d'éliminer tout procédé coûteux.

Considérant que l'atmosphère contient presque toujours des traces de composés de soufre et d'ammoniaque, leur action lente, mais sûre, peut être invoquée comme représentant un des facteurs qui interviennent dans l'altération des épreuves photographiques.

Je conclus donc, qu'en soumettant ces épreuves à l'action d'une atmosphère artificielle saturée de vapeurs de sulfhydrate d'ammonium, j'aurai pu avoir une idée approximative de ce qu'elles seraient devenues après avoir été tenues pendant quelques années à l'intérieur d'une habitation ordinaire.

Ma méthode d'essai s'exécute simplement de la manière suivante :

Je prends un vase de verre de 45 centimètres de diamètre et d'environ 30 centimètres de hauteur, lequel peut se fermer du haut en y déposant une plaque de verre. Toutes les épreuves qui doivent être examinées, sont coupées en deux ; on en conserve une des moitiés pour les comparer plus tard, et on dépose l'autre moitié verticalement, contre la paroi intérieure du verre, en mettant le côté qui porte l'image vers l'intérieur.

Toutes les épreuves doivent naturellement se trouver dans les mêmes conditions, ou bien toutes non montées, ou bien toutes montées, sur la même espèce de carton, etc. Au centre du vase, on place une soucoupe contenant du sulfure d'ammonium ; après avoir recouvert le tout, au moyen de la plaque de verre, je laisse agir pendant deux heures.

Après ce temps je compare les images entre elles, et je les compare aussi avec les moitiés non soumises à l'expérience. Je puis ainsi juger des états relatifs d'altérabilité, des différents procédés.

J'ai fait usage de cette méthode d'essai depuis des années, et je suis arrivé à la conclusion qu'elle est fort bonne, malgré sa simplicité.

En effet, les épreuves faites d'après des procédés qui supportaient bien l'expérience au sulfhydrate d'ammoniaque, ont prouvé leur inaltérabilité en subissant l'effet de dix étés chauds et humides, sans changer beaucoup ; celles, au contraire, faites d'après les procédés en vogue alors, et que plusieurs personnes prétendent être inaltérables malgré le fait qu'elles subissaient mal l'épreuve au sulfhydrate d'ammonium, se sont fort mal comportées au point de vue de la conservation de l'image.

Aujourd'hui j'emploie de préférence le sulfhydrate d'ammoniaque au lieu d'un mélange de sulfure de sodium et d'acide acétique, que je recommandais il y a quelques années, et dont les résultats ne sont pas aussi réguliers ni aussi concluants.

---

(1) Note présentée au 5e Congrès international de chimie à Berlin.

ELECTROCHIMIE ET ÉLECTROMÉTALLURGIE

Sur la fabrication électrolytique du chlore et des alcalis par le procédé au mercure Solvay-Kellner

Par **M. F. Glaser**

(*Zeitschrift für Elektrochemie* 1902, p. 552)

On connaît depuis longtemps le principe de la fabrication électrolytique du chlore et des alcalis par l'emploi d'une cathode de mercure. Outre les difficultés techniques qu'elle présente, c'est surtout le gros capital nécessaire à l'installation d'une fabrique qui a retardé jusqu'à ces dernières années son développement industriel.

Le procédé décrit par Solway (brevet allemand n° 104900 du 19 mars 1898), qui se rapproche du procédé de Kellner, attire surtout l'attention par sa relativement grande simplicité. L'amalgame formé au cours de l'électrolyse est continuellement entraîné hors de l'appareil par un courant de mercure. D'un côté il entre du mercure pur, de l'autre il sort du mercure chargé d'amalgame. Celui-ci passe dans un appareil spécial de décomposition pour rentrer ensuite dans les électrolyseurs. La simplicité de l'appareillage rendait désirable une étude de laboratoire de tout le procédé, de façon qu'on put en étudier les détails. Je me suis donc occupé spécialement de la partie électrolytique, laissant pour le moment de côté l appareil pour la décomposition de l'amalgame.

L'appareil que j'ai employé est représenté par la figure 1, il correspond, d'une façon générale, aux données de Solvay. La cuve électrolytique est constituée par un récipient A en bois garni de ciment sur une épaisseur de 2 à 2 1/2 centimètres. Cette couche de ciment est recouverte de lames de verre aussi bien ajustées que possible. La longueur extérieure de la cuve était de 49 centimètres, sa largeur de 14,5 cm., sa hauteur de 10 centimètres, les dimensions intérieures étaient 44 centimètres, 8,8 cm. et 6 centimètres. Les parois étaient percées d'une série d'ouvertures permettant de suivre la marche de l'électrolyse.

Fig. 1.

A droite et à gauche, en *m* et *n*, le fond de l'appareil était percé de trous de 1 centimètre de diamètre servant l'un à l'abduction, l'autre à la sortie du mercure. Le fond lui même affectait, en coupe, la forme d'un trapèze (T) de 2,5 cm. de hauteur. Un rebord *b* de 2 millimètres de haut empêchait le mercure venant de *m* de s'écouler directement. Cela permettait d'obtenir une couche cathodique ininterrompue de mercure. Une fois que le métal avait atteint la hauteur du rebord, il s'écoulait rapidement par l'ouverture *n* pour passer d'abord par un trop plein U, qui permettait de régler le niveau. La vitesse de circulation du mercure se réglait au moyen du robinet H placé au-dessous du flacon réservoir R. Ce dernier portait une graduation permettant de contrôler la rapidité d'écoulement du métal.

Le couvercle de l'électrolyseur, également garni de ciment, était percé de 4 ouvertures pour l'introduction de l'anode, le dégagement du chlore, l'introduction et la vidange de l'électrolyte. On l'appliquait hermétiquement sur la cuve par l'intermédiaire d'une lame de caoutchouc et on l'y maintenait au moyen d'agrafes en fer.

L'arrivée de courant, pôle négatif, se faisait latéralement, en K. Le mercure servant de cathode avait une surface de 330 centimètres carrés. L'anode *aa* était constituée par une toile métallique en fils de platine iridié, longue de 35 centimètres et large de 6 mètres. Son développement total était donc de 210 centimètres carrés, tandis que la surface du fil de platine iridié était de 150 centimètres carrés. Le courant arrivait à la toile métallique par des fils de cuivre placés dans un tube de verre. Il y avait ainsi 24 prises de courant par l'intermédiaire de fils de platine iridié de 0,25 mm. de diamètre soudés dans le verre. Les fils de la toile avaient seulement 0,1 mm. de diamètre. Cette répartition du courant assurait une chute négligeable de potentiel dans la toile métallique elle-même.

Toute la cuve A reposait sur 4 supports en fer de 22 centimètres de hauteur et vissés sur un socle en bois.

Comme nous l'avons dit, on ne cherchait pas à obtenir une solution alcaline, on dirigeait donc directe-

ment l'amalgame qui s'écoulait en *n* dans de l'acide chlorhydrique titré. La décomposition de l'amalgame s'effectuait dans le tube Z plusieurs fois recourbé. Celui-ci avait une faible inclinaison sur l'horizontale et renfermait des perles et des morceaux de verre. En W se trouvait un tube de dégagement pour l'oxygène formé au cours de la réaction. Le mercure exempt d'amalgame s'écoulait en Q, d'où il était reporté au réservoir R. Par L on recueillait l'acide chlorhydrique titré et les eaux de lavage.

Tous les essais furent effectués avec du chlorure de potassium. car il semble que les phénomènes sont surtout simples avec ce sel, d'après les expériences faites dans l'industrie. On l'employait à la concentration de 26 à 30 %. Pour obtenir les résultats les plus comparables possibles, on remplissait chaque fois l'appareil avec une solution neuve. On électrolysait toujours pendant une heure environ ; ce n'est qu'exceptionnellement que la durée d'une opération a été supérieure. Les conditions choisies ne permettaient pas un travail continu. La surveillance et le remplissage des récipients à mercure doit, en effet, être constante.

On n'a rien indiqué jusqu'à présent sur les conditions dans lesquelles le procédé se pratique dans l'industrie. Il existe bien quelques données mais elles sont si générales, que l'on n'en peut rien tirer. Le tableau I suivant montre les densités de courant en ampères par centimètre carré correspondant à des forces électro-motrices données :

TABLEAU I

D_A	D_K	Volts au début	Volts au bout d'une heure	D_A	D_K	Volts au début	Volts au bout d'une heure
0,005	0,0024	3,2	—	0,065	0,030	3,85	4,20
0,011	0,005	3,25	—	0,093	0,041	4,20	4,58
0,017	0,008	3,32	3,38	0,11	0,050	4,60	4,95
0,028	0,013	3,45	3,85	0,22	0,100	5,15	5,60

La distance des électrodes était de 3,5 cm. D'après les données de Kohlrausch et pour une section moyenne des électrodes de 260 centimètres carrés, cela représente une résistance de 0,05 ohm, en admettant une solution à 20 % en poids où à 227 grammes au litre. Comme, d'après les indications de Kellner, la densité de courant industrielle varie entre 0,08 et 0,5 amp./cmq. la tension aux bornes du bain ne doit pas être inférieure à 5 volts. La tension de 3,2 volts, correspondant à une densité de 0,005 amp./cmq., est à peu près la tension de décomposition du chlorure de potassium dans ces conditions expérimentales. Jusqu'à 3 volts, il ne passe pour ainsi dire aucun courant. A 3,1 volts on remarque un point d'inflexion très net de la courbe du courant. A partir de là l'intensité du courant augmente en gros de 0,04 amp. pour une augmentation de tension de 0,1 volt, cela tant que l'électrolyte ne renferme que peu de chlore libre. A mesure que le liquide se sature en chlore, la tension monte sans que l'intensité augmente.

La tension de 3,1 volts correspond à peu près à la force électro-motrice de l'élément amalgame de potassium — chlorure de potassium — chlore. Le Blanc (*Zeits. f. Phys. Chem.*, V, 473) indique 1,095 v. comme tension de l'amalgame de potassium par rapport à l'amalgame de zinc en solution normale de chlorure de potassium. Le potentiel spécifique de l'amalgame de zinc est de + 0,52 v. Le potentiel spécifique de l'amalgame de potassium dans une solution de chlorure est donc égal à 1.095 + 0,52 = 1,61 v. ; rapporté à l'électrode d'hydrogène prise égale à 0, il est donc de 1,83 v. Le potentiel spécifique d'une électrode de chlore rapportée à l'électrode d'hydrogène prise égale à 0 étant de 1,31 volt, la force électromotrice de l'élément chlore — chlorure de potassium — amalgame de potassium doit donc être égale à 1,31 + 1,83 = 3,14 volts. De fait, si l'on couple un voltmètre sur l'électrolyseur après qu'on a interrompu le courant on observe la tension de 3,14 volts tant qu'il reste de l'amalgame. A mesure que celui-ci disparait, la tension tombe pour s'arrêter à 1,1 volt lorsque tout l'amalgame est détruit.

Comme le montre le tableau I, la tension monte à mesure que l'électrolyte se sature en chlore ; cet accroissement est, en moyenne, de 0,4 volt en une heure. Il est approximativement constant pour une variation de densité anodique de 0,028 à 0,22 amp./cmq. ; il est plus faible et plus variable pour les densités inférieures, c'est qu'évidemment on n'atteint pas, en une heure, la saturation en chlore. Pour les densités plus fortes, la tension augmente encore quand l'électrolyse dure plus d'une heure, mais il faut évidemment attribuer ce fait à l'appauvrissement de la solution.

Au début de chaque expérience faite avec une solution fraîche, le rendement du courant est très élevé. Mais, à mesure que la teneur en chlore augmente, le chlore arrive par diffusion à la surface mercurielle et la dépolarise plus ou moins fortement. Dans certaines conditions cette action est si intense que le rendement devient nul ; que, par conséquent, il se reforme autant de chlorure par dépolarisation que l'électrolyse en décompose. Dans ce cas le voltmètre indique, après quelques oscillations, une chute brusque de potentiel à 3,35 — 3,45 volts, sans que l'intensité varie.

Contrairement aux pertes causées par la recombinaison du chlore et du métal alcalin, les pertes dues à l'action de l'amalgame alcalin sur l'eau sont très faibles. On n'observe le plus souvent dans l'appareil qu'un faible dégagement d'hydrogène ; mais s'il devient un peu abondant, il n'est jamais comparable aux pertes observées dans nombre d'expériences. Néanmoins le dégagement d'hydrogène est plus considérable lorsque l'électrolyte est souillé de combinaisons du fer, de l'aluminium ou du chrome. Il se forme évidemment l'élément amalgame de potassium-électrolyte-métal, qui favorise la production d'hydrogène.

Les tableaux suivants montrent comment le rendement du courant est influencé. Ils sont classés d'après la vitesse du courant de mercure qui traverse l'appareil. Les séries elles-mêmes sont rangées d'après l'intensité du courant et la teneur du mercure en potassium.

TABLEAU II

Numéro de l'expérience	Nombre de minutes correspondant à l'écoulement de 500 cent. cubes de mercure	Dc amp./cm²	Teneur de l'amalgame en K. %	Rendement % du théorique	Durée de l'expérience (heures)
1	2	0,0151	0,0036	Dépolarisation totale	1
2	2	0,0181	0,0043	» »	1
3	2	0,0303	0,0072	» »	1
4	2	0,0303	0,0072	» »	1
5	2	0,0455	0,0107	64	1
6	2	0,0469	0,0111	73	1
7	2	0,0485	0,0115	Dépolarisation totale	1
8	2	0,0485	0,0115	» »	1
9	2	0,1000	0,0236	86	1

TABLEAU III

Numéro de l'expérience	Nombre de minutes correspondant à l'écoulement de 500 cent. cubes de mercure	Dc amp./cm²	Teneur de l'amalgame en K. %	Rendement %	Durée (heures)
10	10	0,0076	0,0089	64	1
11	10	0,0076	0,0089	45	3
12	10	0,0151	0,0180	48	1
13	10	0,0303	0,0360	58	1
14	10	0,0424	0,0506	62	1
15	10	0,1000	0,1181	87	1

TABLEAU IV

Numéro de l'expérience	Nombre de minutes correspondant à l'écoulement de 500 c. cubes de mercure	Dc amp./cm²	Teneur de l'amalgame en K. %	Rendement %	Rendement moyen %	Durée (heures)
16	5	0,0151	0,0089	Dépolarisation totale		1
17	5	0,0303	0,0178	50	72	1
18	5	0,0303	0,0178	78		1
19	5	0,0303	0,0178	51		1
20	5	0,0303	0,0178	92		1
21	5	0,0303	0,0178	69		1
22	5	0,0303	0,0178	92		1
23	5	0,0394	0,0233	76	70	1
24	5	0,0424	0,0250	68		1
25	5	0,0424	0,0250	67		2
26	5	0,0455	0,0268	66		1
27	5	0,0485	0,0286	68		1 1/2
28	5	0,0485	0,0286	82		3
29	5	0,0485	0,0286	63		2
30	5	0,1000	0,0590	84	88	1
31	5	0,1000	0,0590	86		1
32	5	0,1000	0,0590	95		1

En examinant les rendements indiqués dans les tableaux II, III et IV, on voit immédiatement que, pour toutes les vitesses d'écoulement du mercure essayées, ils sont bons lorsque la densité du courant est élevée, alors qu'ils deviennent très mauvais lorsque la densité est faible. Pour les densités moyennes,

le rendement est moyen, il présente dans d'assez larges limites, les mêmes valeurs moyennes. C'est ainsi que les densités 0,0303 et 0,0485 (tabl. IV) donnent le même rendement moyen. Il faut néanmoins remarquer que les rendement, à densité de courant faible, sont améliorés par le fait que les expériences sont de courte durée. Ce n'est qu'à la fin de l'essai que l'électrolyte renferme une proportion notable de chlore et que l'action dépolarisante se manifeste avec tout son effet. La preuve directe de ce que nous disons est la comparaison des expériences n^{os} 10 et 11 ; en poursuivant l'expérience pendant un temps un peu long, le rendement diminue. En admettant qu'il soit de 64 % dans la première heure, il a diminué de 35 % dans la seconde et la troisième. Néanmoins il devait être encore notablement plus faible dans la troisième heure si l'on en juge par le dégagement d'hydrogène dans l'appareil à décomposer l'amalgame.

Ces rapports sont encore plus tangibles quand on considère les concentrations en potassium de l'amalgame. Lorsque la concentration est inférieure à 0,012 %, la dépolarisation est si intense que, le plus souvent, au bout de quelque temps, le rendement devient nul. (Exp. 1 à 4, 7, 8 et 16). Cette dépolarisation totale se produit régulièrement pour les faibles densités de courant, pas toujours pour les fortes densités. Il semble que l'agitation provoquée par la rapidité du courant mercuriel favorise la dépolarisation aussi bien que la faible teneur de l'amalgame. Pour les concentrations de l'amalgame comprises entre 0,012 et 0,02, le rendement est meilleur mais encore très irrégulier (exp. 17-23).

Ces irrégularités proviennent peut-être de l'appareil lui-même et ont peut-être une cause purement mécanique. On peut bien admettre que, lorsque le mercure traverse l'appareil avec une vitesse relativement faible, certaines places de la cathode ne sont pas affectées par son mouvement. D'un autre côté, il se peut que des secousses favorisent la dépolarisation. J'ai quelquefois observé qu'une agitation accidentelle brusque conduisait subitement à une dépolarisation totale, si bien qu'à partir de ce moment le rendement tombait à 0.

Lorsque l'amalgame renferme plus de 0,02 % de potassium, le rendement devient plus régulier. Pour une teneur de 0,06 % on obtient un rendement assez constant de 90 %. (Essais 9, 15, 23-29, 30-32).

Il semble donc que l'amalgame résiste d'autant mieux au chlore qu'il est plus concentré ; en tous cas la quantité absolue d'amalgame qui se décompose n'augmente pas proportionnellement à la teneur en potassium, mais dans une mesure beaucoup plus faible.

Si l'on prend comme norme la vitesse de circulation du mercure, on voit que, pour les densités faibles et moyennes, une vitesse un peu grande est défavorable, d'autre part il faut éviter que la circulation soit trop lente, parce qu'alors l'amalgame sort trop lentement de l'appareil. Pour les densités de courant plus élevées, la vitesse de circulation de l'amalgame n'exerce pas d'influence. (Exp. 9, 15, 30, 31, 32).

En pratique, on travaille, comme nous l'avons dit, avec une densité de courant de 0,08 à 0,5, donc notablement plus élevée que celles que nous venons d'indiquer. Indépendamment des avantages qu'il y a à produire plus de chlore et d'alcali par unité de temps, on voit ceux que procure ce mode de faire. À cela s'ajoute le fait que l'on élève ainsi la température de l'électrolyte et qu'on diminue ainsi la solubilité du chlore.

Partant de ce principe j'ai essayé de chauffer le bain lorsque je n'obtenais pas de résultats satisfaisants avec les faibles densités de courant. En fait j'ai obtenu un rendement de 10 % plus élevé en portant à 50° ou 60° la température de l'électrolyte. Mais l'appareil lui même ne pouvait supporter cette température. On peut admettre qu'en chauffant davantage on obtiendrait des résultats encore meilleurs. C'est probablement à ce fait qu'on doit attribuer les rendements obtenus par Rhodin (brevet allemand n° 102774 du 8 décembre 1896) avec un appareil qui fonctionne à 100°.

On a cherché industriellement à diminuer la recombinaison de l'alcali et du chlore en faisant couler lentement et continuellement, juste au-dessus de la cathode une solution concentrée de chlorure alcalin. Celle-ci sépare de la cathode la solution anodique plus diluée et, par conséquent, dissolvant mieux le chlore. Avec un dispositif de ce genre, on peut s'attendre à un bon rendement avec les densités de courant fortes ou faibles et une vitesse quelconque de circulation du mercure. Des expériences spéciales ont confirmé cette supposition. Comme mode de séparation, nous n'avons pas employé une solution de chlorure de potassium mais une sorte de diaphragme en silice gélatineuse. Ce dispositif est facile à installer et n'augmente pas sensiblement la résistance électrique. On préparait ce diaphragme siliceux en diluant de son volume d'eau une solution commerciale de verre soluble, on ajoutait 70 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 5 % d'acide concentré puis on étendait la masse. On peut ainsi la placer directement sur le mercure ou l'étaler sur un treillis fabriqué avec une substance convenable (verre, etc.), Pour une électrolyse de longue durée ce dernier mode doit être préférable. Il est bon d'incliner le diaphragme et de le trouer dans la partie la plus élevée pour laisser passage à l'hydrogène qui se forme à la cathode. Le dégagement d'hydrogène est très faible, mais, à la longue, il pourrait provoquer la rupture du diaphragme. Le fait que, lorsque l'on pose directement le diaphragme sur le mercure il n'existe pas d'électrolyte entre le mercure et le diaphragme, est sans importance vu la rapidité avec laquelle le chlorure diffuse dans la silice gélatineuse.

Au lieu de silice on peut employer du sable qu'on répand également sur le mercure. Dans ce cas également on obtient un rendement supérieur à 90 % ; mais le mouvement du mercure peut déplacer facilement le sable et supprimer le diaphragme par places.

Dans le tableau V on a consigné les résultats de quelques expériences ainsi effectuées. Comme on le voit on obtient de cette façon des rendements de 98 % (88 % dans un cas où le diaphragme s'était rompu) tandis que dans les conditions ordinaires on n'arrive qu'à 60-80 %. La vitesse de circulation du mercure devient indifférente

TABLEAU V

Numéros	Genre de diaphragme	Nombre de minutes correspondant au passage de 500 cc. de mercure	Dc amp./cm²	Rendement °/₀	Durée (heures)	Remarques
33	Plaque d'amiante perforée, traitée au verre soluble et lessivée avec du chlorure de potassium	2 1/2	0,0424	98	1	
34	Id.	3 1/2	0,0424	96	1	
35	Id.	5	0,0424	96	2	
36	Id.	9	0,0424	98	1	
37	Id.	20	0,0424	97	1	
38	Plaque d'amiante perforée, traitée au verre soluble et lessivée avec l'acide chlorhydrique.	4	0,0485	95	1	Essai avec une électrolyte renfermant déjà du chlore.
39	Verre soluble + chlorure de potassium.	4 1/2	0,0485	96	1	
40	Id.	4 1/2	0,0485	94	1	
41	Verre soluble + acide chlorhydrique.	5	0,0485	88	3	Le diaphragme s'est rompu.
42	Sable	4	0,0485	91	1	
43	Sable + verre soluble + acide chlorhydrique	5	0,0485	96	1	

On peut résumer comme il suit les résultats de ce travail :

1) Les pertes de courant doivent être attribuées surtout à l'action dépolarisante du chlore sur l'amalgame alcalin. Les pertes dues à la décomposition de l'eau sont de faible importance.

2) On ne peut obtenir de bons rendements qu'avec les densités de courant élevées. En opérant avec un diaphragme approprié on obtient de bons rendements même avec les densités faibles.

L'électrolyse de l'acide hypochloreux et de ses sels

Par **MM. Fœrster** et **Müller**

(*Zeitschrift für Elektrochemie*, VIII, 633)

I. — Introduction

On ne met plus en doute aujourd'hui que les hypochlorites ne soient un produit intermédiaire de la fabrication des chlorates dans l'électrolyse des solutions neutres ou faiblement acides des chlorures alcalins. On a même souvent étendu cette conception à l'électrolyse des solutions alcalines des chlorures. Et souvent, dans les recherches sur ce sujet, on a insisté sur l'importance qu'il y aurait à étudier l'électrolyse des hypochlorites.

Brochet (*Bull. Soc. Ch.* **23**. 726, *C. R.* **131**. 240) a électrolysé des solutions concentrées d'hypochlorite, analogues à celles qu'on obtient en dirigeant du chlore dans une solution alcaline. Il a trouvé que le chlorate se formait beaucoup plus rapidement que ce n'était possible s'il était produit par oxydation anodique primaire suivant l'équation :

$$\overline{ClO} + 2O = \overline{ClO^3}. \qquad (1)$$

Brochet admet comme explication que l'acide hypochloreux formé à l'anode se transforme en acide chlorique par autooxydation. La production de ce dernier acide étant liée à la production d'oxygène, si l'on rapporte la quantité de ce gaz produit au nombre de coulombs, il ne faut plus calculer l'oxygène chloratique formé par transformation directe de l'acide hypochloreux comme un résultat spécial du travail du courant. Brochet nomme « réaction accessoire » ce genre spécial de processus.

C'est exactement ce que E. Müller (*Zeits. anorg. Ch.* **22**. 68) avait trouvé au point de vue de la formation des chlorates en étudiant l'électrolyse avec diaphragme des solutions alcalines d'hypochlorites. Il avait conclu alors que la formation des chlorates est une réaction secondaire due à l'action sur l'hypochlorite de l'acide hypochloreux libéré à l'anode. Comme d'après l'équation

$$\overline{ClO} + 2HOCl = \overline{ClO^3} + 2\overset{+}{H} + 2\overline{Cl}, \qquad (2)$$

il doit se produire de l'acide chlorhydrique et que celui-ci dégage à nouveau de l'acide hypochloreux, ce processus suffisait à expliquer la formation des chlorates sans action directe du courant.

Ces essais de Müller montraient cependant que la teneur globale en oxygène actif à l'anode augmente continuellement. C'était un indice qu'il existait une oxydation anodique primaire du genre indiqué par l'équation (1), à côté de la formation secondaire.

Pour les recherches actuelles on s'est servi de solutions, pures et exemptes de chlorure, d'hypochlorites. En parfaite concordance avec la formation secondaire des chlorates, on observa que la solution anodique s'enrichissait en chlorure. Mais comme lors du passage du courant dans la solution, neutre au début, d'hypochlorite, il ne se dégageait pas de chlore avant que le chlorure et l'hypochlorite fussent à peu près à concentrations moléculaires égales, on en conclut que les ions $\overline{ClO}$ se déchargeaient plus facilement que les ions $\overline{Cl}$.

Mais cette preuve n'était pas suffisante. On sait, en effet (*Journ. f. prak. Ch.* **63**. 143), que le chlore agit sur les hypochlorites dissous pour donner de l'acide hypochloreux. Il avait donc pu se produire des ions $\overline{Cl}$ avant que du chlore fut mis en liberté.

Le chlore réagit alors au contact de l'électrolyte suivant l'équation :

(3) $$Cl^2 + NaOCl + H^2O = 2HOCl + NaCl.$$

La teneur en oxygène actif augmente ainsi sans qu'il se soit produit de chlorate. On ne pouvait donc pas, d'après les essais précédents, conclure avec certitude à une formation primaire de chlorate, suivant l'équation (1).

C'est cet état de la question qui nous a engagés à étudier à nouveau et d'une façon plus approfondie l'électrolyse des hypochlorites.

II. — Sur le potentiel anodique auquel peut s'effectuer l'electrolyse des solutions d'hypochlorite

Pour étudier de plus près la marche de l'électrolyse d'une solution d'hypochlorite, nous avons mesuré l'ampérage du courant pour des valeurs croissantes des forces de polarisation.

Wolhwill (*Zeits. f. Elek.* V. 59) avait déjà suivi ce procédé. Il comparait l'intensité du courant dans une solution 0,01 N de NaOH à celle du courant dans une solution 0,01 N en NaOH et 0,01 N en NaOCl. Il observa que l'addition de NaOCl augmente notablement l'intensité du courant pour une force électromotrice dont la valeur est peu supérieure à celle qui correspond à la décharge des ions $\overline{OH}$ Mais les solutions d'hypochlorite de Wohlwill étaient très diluées et renfermaient du chlorure. Il était donc nécessaire d'étudier encore une fois des solutions pures plus concentrées.

Le dispositif employé a été celui de Le Blanc (*Zeits. f. ph. Ch.* **12**. 333) modifié par Müller (*Zeits. f. Elek.* VI. 543). On a étudié une solution pure et exempte de chlorure et d'hypochlorite, additionnée d'alali libre de façon à être 0,025 N basique. Naturellement l'appareil était disposé de telle sorte que l'hypochlorite ne pût arriver à la cathode. Le potentiel anodique était mesuré par rapport à une électrode de calomel 1/10 N. dont la valeur, par rapport à une électrode normale d'hydrogène, a été prise égale à 0,339 V. Les résultats sont calculés par rapport à cette dernière ; un fil de platine d'un demi-centimètre de long et d'un demi-millimètre de diamètre servait d'électrode.

TABLEAU I

Tension de polarisation E (volts)	Tension aux bornes *e* (volts)	Potentiel anodique rapporté à l'électrode d'hydrogène (volts)	E — *e*
1,60	1,599	2,910	0,001
1,76	1,756	1,069	0,004
1,84	1,833	1,146	0,007
1,92	1,906	1,219	0,014
2,00	1,976	1,289	0,024

Comme on le voit, au-dessous de 0,88 V., potentiel de décharge des ions $\overline{OH}$ en solution alcaline normale, on n'observe pas un passage sensible du courant à travers une solution normale d'hypochlorite. Les ions $\overline{ClO}$ ne se déchargent donc pas plus facilement que les ions $\overline{OH}$ à concentrations égales. Mais déjà de 0,9 à 1,0 V. de potentiel anodique il se produit une électrolyse réelle, vraisemblablement due à la décharge des ions $\overline{OH}$ en solution. En continuant à augmenter ce potentiel, le passage du courant augmente continuellement sans qu'on puisse fixer à quel point commence la décharge des ions $\overline{ClO}$. Les recherches de Dony-Hénault (*Zeits. f. Elek.* VII. 60) sur les solutions de carbonates de sodium ont donné un résultat tout à-fait analogue.

Et l'on ne peut s'attendre qu'à ce résultat dans ces cas là. D'après les vues de Nernst et Glaser, une variation brusque de la courbe des tensions indique qu'au potentiel correspondant une espèce d'ions donnée commence à prendre part aux phénomènes de décharge. Mais on ne peut s'attendre à une brusque augmentation de l'intensité du courant que si la concentration des ions à l'électrode ne subit pas de variation considérable du fait du courant lui-même. Mais comme les anions de beaucoup de sels oxygénés repassent en solution sous forme des acides libres correspondants, la condition énoncée plus haut n'est suffisante que si le sel et l'acide sont à peu près également dissociés, c'est-à-dire dans le cas des sels des acides forts.

Or les hypochlorites sont les sels d'un acide très faible.

Lorsque les anions $\overline{\mathrm{ClO}}$ prennent part à l'électrolyse et ainsi repassent en solution sous forme d'acide hypochloreux, il se produit à l'anode une diminution de concentration de ces anions d'autant plus considérable que le courant a passé plus longtemps. Il faut donc, au fur et à mesure de l'électrolyse, une tension plus forte pour provoquer la décharge de ces ions ; on ne peut donc trouver de variation brusque de la courbe de Nernst-Glaser pour les ions $\overline{\mathrm{ClO}}$ à une concentration donnée.

Mais on observerait le même phénomène si, dans l'électrolyse des solutions d'hypochlorite, le processus anodique ne consistait que dans la décharge des ions $\overline{\mathrm{OH}}$, tant qu'il n'aurait passé que peu de coulombs, les ions $\overline{\mathrm{OH}}$ provenant de l'alcali en solution ou de l'hydrolyse de l'hypochlorite auraient été en nombre suffisant. Lorsque l'intensité du courant augmente, la concentration en ions $\overline{\mathrm{OH}}$ décroît, tandis que la concentration en acide hypochloreux augmente sans qu'il se produise une variation brusque de la concentration des ions $\overset{+}{\mathrm{H}}$. Il en résulte qu'à l'anode il se transforme toujours plus d'hypochlorite en acide hypochloreux et que la force électromotrice nécessaire pour décharger les ions $\overline{\mathrm{OH}}$ toujours moins nombreux devient graduellement plus élevée. Il est à peine nécessaire de dire que le caractère du phénomène reste le même, soit que l'oxygène se dégage à l'état gazeux, soit qu'il demeure dans la solution anodique, par suite d'une action dépolarisante quelconque de l'hypochlorite.

On ne peut donc déterminer ainsi le potentiel de décharge des ions $\overline{\mathrm{ClO}}$. On ne peut donc pas non plus dire si, à concentrations égales, ils se déchargent plus facilement que les ions $\overline{\mathrm{Cl}}$. En tous cas l'électrolyse d'une solution de chlorure commence plus tôt et est plus intense que celle d'une solution d'hypochlorite de même concentration.

Il s'en suit sans autre chose, en concordance avec le fait que le chlore agit sur l'hypochlorite pour mettre de l'acide hypochloreux en liberté, que, dans une électrolyse active d'une solution neutre de chlorure alcalin, il ne peut subsister qu'en très faible concentration des ions $\overline{\mathrm{ClO}}$ à l'anode. Si la concentration de ces anions est considérable au début de l'électrolyse, il faut que, d'abord, elle décroisse rapidement soit par décharge directe, soit immédiatement grâce à la décharge des hydroxyles, pour que les phénomènes connus de l'électrolyse des chlorures neutres puissent prendre leur importance.

L'expérience suivante (N° 1) montre que c'est bien le cas.

On a électrolysé pendant une nuit 180 centimètres cubes d'une solution 5,0 N de chlorure de sodium additionnée de chromate. La température était de 12°. On employait une anode en platine platiné de 3 × 5 centimètres carrés et deux cathodes en treillis de fil de platine. On obtint ainsi la teneur maximum en hypochlorite pour ces conditions expérimentales, 0,832 gr. d'oxygène actif par 100 centimètres cubes. A ce moment 30 °/₀ du travail du courant étaient utilisés au dégagement anodique d'oxygène ; la tension aux bornes était de 3,20 volts. Cet état correspond à la concentration des ions $\overline{\mathrm{ClO}}$ qui peut juste subsister dans l'électrolyse d'une solution neutre de chlorure de sodium avec une anode platinée.

Si l'on augmente la teneur de la solution en ions $\overline{\mathrm{ClO}}$, leur concentration à l'anode augmentera aussi. Il y aura alors plus de facilité pour que l'électrolyse de l'hypochlorite se fasse et elle doit avoir lieu avec abaissement concomitant du potentiel anodique.

On ajouta donc, sans interrompre le courant, à la solution de chlorure électrolysée jusqu'à teneur constante en hypochlorite, 20 centimètres cubes d'une solution concentrée d'hypochlorite obtenue en dirigeant du chlore dans une lessive de soude. Aussitôt — une fois la densité primitive du courant rétablie — la tension aux bornes tomba de 0,2 volts, tandis que la teneur en hypochlorite s'élevait à 1,16 gr. O^2 actif par 100 centimètres cubes. La solution était devenue seulement 0,01 N basique, modification dont il n'y a pas lieu de tenir compte. Le tableau II montre la marche ultérieure de l'électrolyse :

TABLEAU II

Temps depuis l'addition de NaOCl (heures)	Tension aux bornes (volts)	Réduction cathodique (en °/₀ du travail du courant)	Dégagement anodique d'oxygène (en °/₀ du travail du courant)	Gr. O^2 actif par 100 centimètres cubes
1/4	3,05	2,0	52,3	—
1/2	3,09	2,0	53,4	1,13
1	3,12	1,4	52,7	1,08
3	—	—	—	0,90
3 3/4	3,18	2,0	43,9	0,87
4 1/2	3,20	2,3	33,6	0,84
6	3,20	1,6	34,7	0,82
7	3,29	—	—	0,82

Du fait que la réduction à la cathode est restée constante et très faible, il résulte que la diminution de tension aux bornes ne peut provenir que de l'abaissement du potentiel anodique. Le fait que plus des 50 % du travail du courant sont employés à la production d'oxygène, phénomène déjà observé par Brochet, prouve qu'il y a électrolyse de l'hypochlorite; celle-ci transforme en chlorate l'excès d'hypochlorite. Une fois cet excès disparu, le dégagement d'oxygène retombe à sa valeur précédemment observée et demeure constant, tandis que la tension aux bornes remonte à sa valeur initiale.

III. — Les phénomènes de l'électrolyse des hypochlorites

a) *Considérations théoriques sur la formation primaire des chlorates*

Les potentiels anodiques inférieurs à 1,1 volt, auxquels se produit l'électrolyse des hypochlorites, sont aussi les potentiels d'oxydation de l'acide hypochloreux en présence de ses sels (Müller, *Zeits. f. Elek.* VIII. 425). A titre de comparaison nous indiquons à nouveau ces valeurs en arrondissant les chiffres.

TABLEAU III

Teneur de la solution en oxygène d'hypochlorite	Rapport de l'hypochlorite et de l'acide hypochloreux en solution	Potentiel d'oxydation à la température ordinaire
0,66 N	NaOCl : HOCl = 3,3 : 1	— 1,12 volt
0,67	NaOCl : HOCl = 1,4 : 1	— 1,14 »
0,66	NaOCl : HOCl = 0,57 : 1	— 1,14 »
0,49	HOCl pur	— 1,46 »

On pouvait s'attendre à cette concordance. Nous savons qu'en solution aqueuse l'acide hypochloreux oxyde ses sels en chlorate. L'oxygène anodique qui possède le même potentiel que l'acide hypochloreux devra avoir, vis-à-vis de l'hypochlorite, le même pouvoir oxydant. C'est-à-dire que les ions $\overline{ClO}$ qui arrivent à une électrode de polarisation anodique égale ou supérieure à 1,1 volt, peuvent y être oxydés en chlorate par l'oxygène anodique. La formation primaire du chlorate [1] par oxydation anodique, suivant l'équation (1) n'est donc pas seulement possible, elle est nécessaire d'après ce que nous connaissons de l'électrolyse des hypochlorites.

Or, les recherches sur la formation purement chimique des chlorates ont montré qu'elle est au moins à la température ordinaire toujours limitée. Le phénomène d'oxydation anodique des hypochlorites en chlorates, phénomène que nous désignons sous le nom de formation primaire, doit, selon toute vraisemblance, s'effectuer avec une vitesse assez faible. Les ions $\overline{ClO}$ agiront donc à l'anode comme un dépolarisant faible.

C'est à la conclusion opposée que devrait conduire l'exagération du point d'inflexion que présente la courbe des tensions pour les hydroxyles lorsqu'on ajoute, à une solution de chlorure très faiblement alcaline, de l'hypochlorite. Mais comme l'appauvrissement en ions $\overline{OH}$ aux environs de l'anode agit en sens inverse, l'observation de Wohlwill ne permet pas d'établir le degré de l'action dépolarisante des ions $\overline{ClO}$.

En ce sens on ne doit pas non plus tirer de conclusion des valeurs du tableau III. Le notable abaissement du potentiel d'oxydation de l'acide hypochloreux, provoqué par l'addition d'hypochlorite, provient surtout de ce que, de ce chef, la concentration en ions $\overset{+}{H}$ décroît.

Le moyen le plus sûr d'étudier la nature de la production des chlorates par oxydation primaire des ions $\overline{ClO}$, c'est sûrement de suivre l'oxydation purement chimique de ces mêmes ions en chlorates. Car il n'y a pas de raison pour que les deux phénomènes ne soient pas de même essence.

Lorsque, dans une solution de titre donné en oxygène hypochloreux, on augmente le titre en acide hypochloreux au détriment de l'hypochlorite, la vitesse de formation du chlorate augmente, passe par un maximum et décroît. Quand, en effet, la concentration en hypochlorite diminue suffisamment, on tend vers une solution pure d'acide hypochloreux, système qui ne se modifie que très lentement (Fœrster, *Journ. f. prak. Ch.* **63**. 145). On doit donc en conclure aussi que la formation primaire des chlorates a d'abord lieu avec une vitesse qui croît à mesure qu'on élève le potentiel de l'anode. Mais plus ce potentiel est supérieur à 1,1 V. plus aussi la concentration en ions $\overline{ClO}$ décroît. La formation primaire du

(1) Wohlwill, par exemple, pour la formation primaire des chlorates a adopté l'équation :

$$2\,\overline{ClO} + \overline{OH} + 2\,(+) = HClO^3 + \overline{Cl}.$$

Cette équation n'offre pas de relation avec la formation chimique de ces sels et il n'y a pas de raison sérieuse en sa faveur.

chlorate, lors de l'électrolyse de l'hypochlorite — abstraction faite de conditions spéciales, ne doit donc avoir lieu qu'aux dépens d'une fraction limitée du travail du courant.

Mais, comme dans le cas d'une formation primaire de chlorate il faut qu'il y ait à l'anode, indépendamment des ions $\overline{ClO}$, de l'acide hypochloreux — si l'alcali libre n'est pas en excès — celui-ci se trouvera au contact de l'hypochlorite. Or ce sont les conditions de la formation secondaire, purement chimique, du chlorate. Dans un électrolyte neutre, la vitesse de cette formation sera d'autant plus faible qu'on la mesurera à une distance plus grande de l'anode car le rapport $\frac{NaOCl}{HOCl}$ croît à mesure qu'on s'éloigne de l'anode. Mais il n'en reste pas moins qu'en solution neutre la formation primaire n'est pas possible sans une formation secondaire concomitante, les deux processus sont, en quelque sorte, les deux faces d'un même phénomène.

Ces phénomènes, que la théorie indiquait devoir se produire entre 1,1 et 1,3 V. de potentiel anodique, n'ont pas encore été vérifiés expérimentalement, parce que les recherches qui précèdent n'avaient pour but que d'acquérir de nouvelles notions sur l'électrolyse des chlorures alcalins par l'étude de l'électrolyse des hypochlorites. Or, pour les chlorures alcalins, le potentiel anodique est toujours supérieur à 1,3 V., aux densités de courant moyennes. Il se trouvera donc, au contact de l'anode, très peu d'oxygène hypochloreux sous forme d'ions $\overline{ClO}$, et, par conséquent, il n'y aura qu'une formation primaire très faible de chlorate.

D'après notre manière de voir c'est surtout l'acide hypochloreux formé, dans ces conditions, à l'anode qui transforme l'hypochlorite en chlorate (formation secondaire). Naturellement on suppose qu'une solution d'acide hypochloreux n'est pas modifiée par l'électrolyse aux potentiels anodiques supérieurs à 1,3 V. Il fallait donc apporter la preuve expérimentale de ce fait. Elle devait, ou nous confirmer dans notre opinion, ou nous conduire à une hypothèse mieux d'accord avec les faits. On pouvait ainsi décider si réellement, au-dessus du potentiel anodique de 1,3 V., la formation primaire du chlorate ne joue aucun rôle.

b) *Manière dont se comporte l'acide hypochloreux au cours de l'électrolyse*

Diverses difficultés, et en particulier la conductibilité très faible de ses solutions, sont très gênantes pour l'étude expérimentale de la façon dont se comporte l'acide hypochloreux au cours de l'électrolyse. Il fallait ajouter à la solution un électrolyte indifférent, on choisit l'acide phosphorique. Cet acide diminue la dissociation, déjà très faible par elle-même, de l'acide hypochloreux et permet d'atteindre des potentiels anodiques notablement supérieurs à 1,3 volt. Or ce sont justement là des conditions favorables au but que nous poursuivons : étudier l'électrolyse de l'acide hypochloreux à des potentiels anodiques élevés et en présence de très peu d'ions $\overline{ClO}$.

Les essais préliminaires montrèrent déjà que l'électrolyse de l'acide hypochloreux n'est pas sans intérêt; sitôt après la fermeture du courant, il se dégage, aux environs de l'anode, du chlore, *produit de réduction* de l'acide hypochloreux.

Pour déterminer quantitativement tous les produits formés au cours de l'électrolyse, on opéra comme il suit : L'électrolyte, dont le volume occupait toujours 30 centimètres cubes, renfermait 2,5 gr. d'acide ortho-phosphorique et de l'acide hypochloreux, préparé d'après les indications de Balard, en quantités variables. L'électrolyte était renfermé dans un petit vase poreux cylindrique de Pukall, qui était lui-même placé dans un verre cylindrique renfermant une cathode cylindrique en platine immergée dans une solution à 8 °/₀ d'acide phosphorique. Le vase poreux était fermé par un bouchon percé de quatre trous : l'un laissait passer la tige de la cathode, petite lame de platine, l'autre un tube de verre plongeant jusqu'au fond du vase, les deux derniers deux tubes débouchant au-dessus du niveau de l'électrolyte et servant au départ et à l'arrivée du gaz. Ces deux derniers tubes pouvaient être reliés à un soufflet à air. Le tube de départ était capillaire et débouchait dans une solution d'iodure de potassium.

Dans le circuit de l'électrolyseur étaient placés un ampèremètre et un voltamètre à cuivre.

On électrolysait toujours pendant une demi-heure avec 0,5 amp. Le tube d'arrivée de gaz, relié au soufflet, était fermé, le chlore était absorbé par la solution d'iodure et l'oxygène s'en dégageait dans un mesureur, en même temps que l'air chassé peu à peu de la cuve poreuse.

Une fois l'électrolyse terminée, on chassait, au moyen du soufflet, les gaz restés au-dessus de l'électrolyte dans la solution d'iodure. Pour éliminer le chlore dissous on faisait alors passer de l'air par le tube plongeant jusqu'au fond du vase poreux, en faisant toujours passer le gaz dans une solution d'iodure.

Le gaz rassemblé dans le mesureur était alors aspiré dans une burette de Hempel et l'on dosait l'oxygène par absorption par le cuivre en présence d'ammoniaque. Il reste de l'azote, le quart de son volume, représentant l'oxygène de l'air, est soustrait du volume total d'oxygène; la différence représente la quantité produite par électrolyse.

Quand on a fait, pendant 1/4 d'heure, passer de l'air à travers l'électrolyte, tout le chlore est chassé; on titre alors les solutions d'iodure, ce qui donne le chlore produit, que, pour la commodité on exprime en oxygène.

On dose alors la teneur du liquide anodique en chlorate et en hypochlorite en prenant soin de laver convenablement le vase poreux.

Néanmoins ce mode opératoire n'est pas tout à fait exact. Au début de l'électrolyse une certaine quantité de solution anodique passe à la cathode, par endosmose électrique, en s'enrichissant en acide hypochloreux. Celui-ci est réduit en acide chlorhydrique et en chlore qui se dégage. Mais on peut facilement se convaincre que l'erreur résultante est sans grande importance.

Dans le tableau IV on a consigné les résultats analytiques de cette série d'essais : on a indiqué aussi la différence *d* entre l'oxygène mis en œuvre et l'oxygène retrouvé.

TABLEAU IV

Essai n°	Avant l'électrolyse il y a dans l'électrolyte		Le nombre de coulombs employé correspond à gr. O^2	Gr. O^2 total mis en œuvre	Après l'électrolyse il y a dans l'électrolyte		Pendant l'électrolyse il s'est dégagé		Gr. O^2 total retrouvé	*d* °/₀
	Gr. O^2 (HOCl)	Gr. O^2 (HO^3Cl)			Gr. O^2 (HOCl)	Gr. O^2 (HO^3Cl)	Gr. Cl^2 compté en O^2	Gr. O^2		
2	0,0992	0,0066	0,0847	0,1905	0,0166	0,0824	0,0246	0,0588	0,1824	4,2
3	0,1904	0,0244	0,0785	0,2913	0,1028	0,0997	0,0297	0,0517	0,2839	2,5
4	0,1096	0,0093	0,0843	0,2032	0,0371	0,0768	0,0232	0,0591	0,1962	3,4
5	0,1872	0,0198	0,0845	0,2915	0,0910	0,1045	0,0295	0,0610	0,2870	1,6

Dans les essais 2 et 3 l'anode était brillante, elle était platinée pour les essais 4 et 5 ; pour ces derniers, la tension aux bornes était plus basse de plusieurs dixièmes de volt.

Comme le montre la dernière colonne, ces expériences représentent d'une façon suffisamment exacte les modifications subies par l'acide hypochloreux aux cours de l'électrolyse.

Elles montrent qu'en somme le phénomène est à peu près le même, soit qu'on ait consommé beaucoup (83 °/₀) ou peu (46 °/₀) de l'acide hypochloreux disponible, et que l'anode soit ou non platinée. Il est particulièrement intéressant qu'il se produise du chlore libre en même temps que du chlorate et de l'oxygène. Ce fait confirme la supposition que nous avons précédemment émise : aux potentiels anodiques élevés les ions $\overline{\text{ClO}}$ ne subissent que très peu l'oxydation primaire exprimée par l'équation (1). Cela exclut également la possibilité que, en analogie avec l'oxydation primaire des ions $\overline{\text{ClO}}$ à bas potentiel, la molécule non dissociée d'acide hypochloreux soit oxydée en acide chlorique par l'oxygène électrolytique.

En étudiant ces résultats de plus près on voit que la somme de l'oxygène équivalant au chlore produit et de l'oxygène réellement dégagé est à peu près égale à la quantité d'oxygène correspondant au nombre de coulombs employés. De plus l'oxygène chloratique et le chlore produit sont à peu près dans le rapport équivalent 3 : 1. Le tableau V, montre jusqu'à quel point cela est vrai.

TABLEAU V

Essai n°	Total des gaz formés à l'anode, exprimés en gr O^2	Coulombs employés exprimés en gr. O^2	Différence	Gr. O^2 chloratique produit	Gr. O^2 chloratique équivalant au Cl produit compté en O^2	Cl produit compté en gr. O^2	Différence
2	0,0834	0,0847	+ 0,0014	0,0758	0,0253	0,0246	— 0,0007
3	0,0814	0,0785	— 0,0029	0,0773	0,0258	0,0297	+ 0,0039
4	0,0823	0,0843	+ 0,0020	0,0675	0,0225	0,0232	+ 0,0007
5	0,0905	0,0845	— 0,0060	0,0847	0,0282	0,0295	+ 0,0013

Pour comprendre ces phénomènes, il faut se souvenir que, dans les expériences 2 à 5, il existe dans la solution anodique, comme anions, outre $\overline{H^2PO^4}$ et $\overline{ClO^3}$, les ions $\overline{\text{OH}}$ et $\overline{\text{ClO}}$ bien qu'en proportion très faible.

La décomposition particulière de l'acide hypochloreux rend nécessaire l'hypothèse que les ions $\overline{\text{ClO}}$ prennent effectivement part aux phénomènes de décharge.

En arrivant à l'anode les ions $\overline{\text{ClO}}$ peuvent ou bien y être oxydés, ou bien y être déchargés. Le premier phénomène ne se produira jamais comme nous l'avons vu, qu'avec une vitesse restreinte, mais le second n'est pas soumis à ce ralentissement tant que le potentiel anodique est assez élevé pour donner une concentration suffisante en ions $\overline{\text{ClO}}$. Plus ce potentiel est élevé, plus ces ions seront soustraits à l'oxydation primaire pour être soumis à la décharge.

D'après ce que nous avons dit plus haut, les ions $\overline{\text{ClO}}$ repassent en solution à l'anode en créant une concentration assez élevée en HOCl. Cet acide se propage alors dans la solution et oxyde l'hypochlorite en chlorate.

Nous voyons donc que dès qu'il y a des ions $\overline{\text{ClO}}$ déchargés, il se produit de l'oxygène chloratique

du fait de cette décharge. Il doit en même temps se former un produit de réduction des ions $\overline{ClO}$ — du chlore dans nos derniers essais, des ions $\overline{Cl}$ dans d'autres cas — absolument comme ce serait le cas, si la formation du chlorate était secondaire.

On ne peut faire que des suppositions sur ce mécanisme particulier du phénomène de décharge. On y reconnaît, en tous cas, difficilement le processus d'auto-oxydation de l'acide hypochloreux admis par Brochet. Ce qui nous semble, comme hypothèse, correspondre le mieux aux faits, c'est que les ions $\overline{ClO}$, après leur décharge, au lieu de donner une solution concentrée d'acide hypochloreux à l'anode, fournissent directement les produits de décomposition de cette solution qui, abandonnée à elle-même, se transforme suivant l'équation :

(5) $$3\,HOCl = HO^3Cl + 2\,HCl$$

On pourra alors représenter le processus de décharge des ions $\overline{ClO}$ par les équations :

(6) $$6\,\overline{ClO} + 6\,\oplus = 6\,ClO$$

(7) $$6\,ClO + 3\,H^2O = 2\,HClO^3 + 4\,HCl + 3\,O.$$

Les ions Cl ainsi produits sont, dans les conditions des expériences 2 à 5, les plus faciles à décharger, aussi le courant les transforme-t-il aussitôt en chlore libre. On voit que le chlore ainsi formé doit être à l'oxygène chloratique produit dans le rapport équivalent 1 : 3. Nos équations montrent de plus, que le courant doit produire une quantité d'oxygène gazeux égale à la moitié de l'oxygène chloratique dû à la décharge des ions $\overline{ClO}$ par ce même courant. Les essais 2 à 5 ne correspondent pas à cette dernière condition, comme le montre le tableau VI.

TABLEAU VI

Essai n°	Moitié de l'oxygène chloratique produit (grammes)	Oxygène gazeux dégagé (grammes)	Essai n°	Moitié de l'oxygène chloratique produit (grammes)	Oxygène gazeux dégagé (grammes)
2	0,0379	0,0588	4	0,0338	0,0591
2	0,0387	0,0517	5	0,0428	0,0610

L'excès d'oxygène gazeux montre que d'autres anions, $\overline{OH}$ et $\overline{H^2PO^4}$ sont aussi déchargés au cours de nos essais.

L'étude de l'électrolyse de l'acide hypochloreux nous a donc amené à la conception d'un mode de formation de l'oxygène chloratique que nous n'avions pas encore considéré dans nos précédents travaux. Dans son essence, elle a beaucoup de points communs avec la formation secondaire, mais elle s'en distingue par le fait qu'elle n'a lieu qu'au voisinage immédiat de l'anode et non pas dans tout l'électrolyte. Nous la désignerons sous le nom de *formation anodique du chlorate.*

Il est évident qu'il y aurait encore d'autres façons d'expliquer les résultats des expériences 2 à 5. Partant de notre hypothèse que la décharge des ions $\overline{ClO}$ crée, autour de l'anode, une zône ou la concentration en HOCl est élevée, on pourrait admettre que le platine favorise catalytiquement la décomposition de la solution très peu stable ainsi formée On admettrait que la solution est plus concentrée avec l'anode brillante, plus diluée avec l'anode platinée, la décomposition étant particulièrement favorisée par le noir de platine. Cette décomposition se produirait soit suivant l'équation (5), soit aussi suivant l'équation :

(8) $$HOCl = HCl + O.$$

Comme l'oxygène produit de cette façon le serait par voie purement chimique, il faudrait qu'il s'en dégageât, à côté du chlore, une quantité supérieure à celle qui correspond au nombre de coulombs employés. Comme ce n'est pas le cas, on pourrait penser qu'une partie du chlorate se forme par réaction primaire suivant l'équation (1). De même les ions $\overline{Cl}$, mis en liberté d'une façon ou d'une autre, pourraient être transformés en chlore libre non seulement par électrolyse, mais aussi par l'acide hypochloreux.

Mais ces suppositions concordent mal avec les faits ou sont sans but. Des actions aussi compliquées n'auraient pas pu nous donner des résultats aussi constants et aussi simples, dans les conditions de nos expériences ; la marche de l'électrolyse, en particulier, ne serait pas aussi semblable avec les électrodes brillantes et avec les électrodes platinées. Nous pensons donc que nos équations de réaction sont essentiellement vraisemblables ; les autres possibilités peuvent jouer un rôle moins prépondérant et c'est peut-être à elles que sont dues les divergences entre les résultats théoriques et les résultats expérimentaux consignés dans le tableau IV.

(c) *Électrolyse de l'hypochlorite*

Dans les expériences 2 à 5, la concentration des ions $\bar{OH}$ et $\bar{ClO}$ étant faible, les potentiels anodiques étaient élevés. Si l'on augmente la concentratiou des ions $\bar{ClO}$ en diminuant progressivement celle des ions $\overset{+}{H}$, le potentiel de décharge des premiers va diminuer. La substitution de l'anode platinée à l'anode brillante ne change rien à la marche de l'électrolyse. Donc, la décharge, avec formation de chlorate, des ions $\bar{ClO}$, ne nécessite pas des potentiels très élevés. On doit donc s'attendre à ce que ce phénomène se produise toujours dès que les ions $\bar{ClO}$ se déchargent et qu'il s'effectue aussi dans les solutions neutres ou alcalines d'hypochlorite. Il doit constituer une partie importante des processus de décharge dans l'électrolyse de l'hypochlorite.

S'il a lieu en solution neutre ou alcaline, les ions $\bar{Cl}$ ne seront pas aussitôt déchargés, comme c'est le cas pour les solutions acides, mais, en raison du fait que le potentiel anodique est moins élevé, ils resteront plus ou moins en solution. Ils se formera donc à l'anode du chlorure.

C'est ce que E. Muller a déjà prouvé expérimentalement pour les solutions pures d'hypochlorite. Ces phénomènes n'ayant pas été étudiés quantitativement dans tous leurs détails, nous avons repris le sujet.

Dans ce but, on prépara l'électrolyte en additionnant l'acide hypochloreux, préparé suivant la méthode de Balard, d'une solution de soude pure obtenue en faisant agir du sodium sur de l'eau. On plaçait 30 centimètres cubes de solution dans un vase poreux de Pukall renfermant, comme anode, une lame enroulée de platine de 20 centimètres carrés de surface unilatérale. Celle-ci était fixée dans le bouchon fermant le vase poreux ainsi qu'un tube pour le dégagement des gaz. Ce premier vase était placé dans un second, également poreux, contenant une solution concentrée de sulfate de soude. Le tout était renfermé dans un verre à précipité rempli d'une solution de sulfate de soude dans laquelle plongeait la cathode en fer Ce dispositif avait pour but d'éviter tout échange entre les solutions cathodique et anodique; ce résultat fut atteint d'une façon satisfaisante, grâce aussi à la courte durée des expériences. Dans le circuit électrique ou se trouvait l'électrolyseur on intercalait un voltamètre à cuivre et des appareils de mesure.

On électrolysait chaque fois pendant 1/4 heure, à 25°, avec un ampère. Pendant ce temps on recevait sur la cuve à eau les gaz formés à l'anode. A la fin de l'expérience on mesurait le volume de la solution anodique; on a toujours trouvé un déchet, provenant de l'endosmose électrique, de quelques centimètres cubes sur la quantité initiale. Cette différence de volume devait naturellement être ajoutée au volume gazeux déterminant l'oxygène produit qu'on mesurait sur la cuve à eau.

On analysait le contenu du vase poreux comme dans les expériences précédentes.

Nous donnons ci-dessous les résultats de deux expériences effectuées de cette façon. L'anode n'était pas platinée. Le contrôle des expériences calculé comme pour les essais 2 à 5 indiqua une perte de 28 % dans l'essai n° 6 et de 1,3 % dans l'essai n° 7 de l'oxygène disponible.

Essai n° 6

L'électrolyte était 0,25 N en alcali; il renfermait avant l'électrolyse :

0,122 gr. d'oxygène d'hypochlorite
0,009 » » de chlorate

et pas de trace décelable de chlore.

Les coulombs employés correspondaient à	0,0704 gr. O^2
On en a recueilli	0,0447 »
Différence	0,0257 »

A la fin de l'électrolyse, le liquide ne contenait plus de soude libre mais était 0,024 N. en HOCl.

On avait consommé	0,0459 gr. O^2	d'hypochlorite
et produit	0,0760 »	de chlorate
et	0,0433 »	de chlorure

Essai n° 7

l'électrolyte était 0,72 N en alcali; il renfermait avant l'électrolyse :

0,120 gr. d'oxygène d'hypochlorite
0,009 » » de chlorate.

Les coulombs employés correspondaient à.	0,0722 gr. O^2
On a recueilli	0,0436 »
Différence	0,0286 »

A la fin de l'électrolyse, la solution était 0,48 N en alcali.

On avait consommé	0,0396 gr. O^2	d'hypochlorite
et produit	0,0746 »	de chlorate
et	0,0284 »	de chlorure.

Ces essais montrent en quelle forte proportion le chlorure, produit de réduction du chlorate, se forme à l'anode au cours de l'électrolyse des solutions alcalines d'hypochlorite. Nous avons attribué autrefois ce fait à la formation secondaire de chlorate. Divers chimistes ont élevé des objections certainement justifiées au fait qu'il faut supposer pour cela que l'acide hypochloreux se conserve comme tel, en solution alcaline, à une certaine distance de l'anode. Elle nous a aussi semblé forcée quand nous avons observé que la vitesse de formation des chlorates par voie chimique était faible, à la température ordinaire et lorsque les solutions sont peu concentrées en acide hypochloreux. Mais il n'est pas nécessaire de conserver cette hypothèse. La formation anodique du chlorate explique la production de chlorure. Cela nécessite seulement qu'on admette que les ions $\overline{ClO}$, en solution alcaline, se déchargent au contact d'une anode non platinée : et contre ce fait il n'y a rien à objecter.

Dans ces deux expériences on constate un fort déchet sur l'oxygène dégagé à l'anode. Il n'y a pas de doute que cela provienne en grande partie d'une reformation d'hypochlorite à partir des ions $\overline{Cl}$ produits par la décharge des ions $\overline{ClO}$. Le chlore ne se dégageant pas, la charge de ses ions est employée à la production d'une partie de l'oxygène d'hypochlorite consommé.

Le rapport de ce dernier au chlorate formé et au chlore de chlorure a été :

Dans l'expérience n° 6 . . . . 1,81 : 3 : 0,77

» » n° 7 . . . . 1,60 : 3 : 0,52

D'après les équations (6) et (7), ce rapport devrait être, dans le cas de non décharge des ions $\overline{Cl}$

3 : 3 : 2.

On voit combien le modifie la décharge des ions $\overline{Cl}$ et la reformation d'hypochlorite.

On a trouvé moins de chlore de chlorure dans l'expérience n° 7 que dans l'expérience n° 6 bien que les quantités de chlorates produites dans les deux cas fussent à peu près égales. Les conditions de décharge étaient pourtant moins favorables dans l'expérience n° 7, où la solution était plus alcaline. Il faudrait peut-être conclure que, sans cette expérience, la formation primaire du chlorate, formation qui ne fournit pas de chlore, a eu plus d'extension. La faible acidité de la solution à la fin de l'expérience 6 était, en tous cas, défavorable à cette formation primaire.

Il a paru aussi intéressant de savoir si, conformément à la théorie, les ions $\overline{ClO}$ ne constituaient pas, en solution fortement alcaline, un dépolarisant plus énergique des hydroxyles, et si, dans ces conditions, la formation primaire des chlorates ne se produisait pas avec une certaine vitesse seulement pour un potentiel anodique supérieur au potentiel de décharge des ions $\overline{OH}$. On a donc effectué une expérience analogue aux deux précédentes en employant une anode récemment platinée. L'expérience a été de courte durée. Le potentiel anodique était à peine supérieur à 1,1 volt.

Essai n° 8

L'électrolyte était 0,8 N en alcali ; il renfermait :

Avant l'électrolyse		Après l'électrolyse	
Oxygène d'hypochlorite	0,146 gr.	Oxygène d'hypochlorite	0,143 gr.
» de chlorate	0,014 »	» de chlorate	0,014 »
Chlore de chlorure	0,0 »	Au plus des traces	

Le déchet en oxygène fut de 0,002. A la fin de l'expérience la solution était 0,58 N en alcali.

Par comparaison avec les expériences n^{os} 6 et 7, on voit que la formation de chlorate, au cours de l'électrolyse d'une solution d'hypochlorite, ne se produit que pour des valeurs du potentiel anodique supérieures à celles qu'on constate au début de l'électrolyse d'une solution normale de soude avec une anode fraîchement platinée. Cette expérience ne veut pas dire qu'au bout d'un certain temps de dégagement d'oxygène, une fois que le potentiel anodique s'est suffisamment élevé, il ne puisse se produire du chlorate dans l'électrolyse avec anode platinée d'une solution alcaline d'hypochlorite.

L'expérience n° 1 avait montré que le potentiel d'une anode platinée, dans une solution de chlorure de sodium, est abaissé de 0,15 volt environ par addition d'une quantité un peu forte d'hypochlorite. Il était intéressant de savoir si, en solution d'hypochlorite, même à ce bas potentiel c'est par formation anodique que le chlorate est produit.

Lorsqu'on électrolyse une solution neutre d'hypochlorite en employant le dispositif des expériences 2 à 8, c'est-à-dire avec un diaphragme, elle devient aussitôt acide, en même temps qu'il se dégage de l'oxygène à l'anode. Ce sont donc des conditions éminemment favorables à la formation secondaire des chlorates. Les phénomènes qu'on observe seront surtout réglés par la marche d'une réaction purement chimique qui se poursuit dans la solution, même après la fin de l'électrolyse, tant qu'il reste de l'hypochlorite.

Mais comment se passent les choses lorsqu'on opère *sans diaphragme* avec une solution neutre ? Pour

cette étude il fallait diminuer la réduction cathodique par addition de chromate et, pour que l'action de ce sel fut efficace, avoir une forte densité de courant à la cathode.

Dans l'essai n° 9 on a employé comme cathode des fils de platine de 0,2 millim. de diamètre. L'anode (3 × 5 centimètres carrés) était naturellement platinée car cette expérience devait être comparable avec l'essai n° 1.

L'électrolyte était une solution aussi neutre que possible d'hypochlorite ; on l'avait préparée en dirigeant du chlore dans une lessive de soude. On obtient ainsi un liquide qui renferme à peu près molécules égales de chlorure et d'hypochlorite, ce dernier a une concentratiou bien supérieure à celle qui s'établit finalement dans l'électrolyse d'une solution de chlorure. On pouvait donc être sur de n'avoir affaire tout d'abord qu'aux phénomènes de l'électrolyse de l'hypochlorite.

L'électrolyte (185 centimètres cubes) était 0,03 N. en alcali, il renfermait 0,2 gramme de chromate et, en outre :

2,328 gr. d'oxygène d'hypochlorite
0,866 » » de chlorate
7,618 » de chlore de chlorure

L'intensité du courant était de 1 ampère, la tension aux bornes de 3,82 à 4,0 volts. Dans le circuit étaient placés un voltamètre à gaz et un voltamètre à cuivre. Le tableau X. résume la marche de l'expérience.

TABLEAU X

Temps depuis le début de l'électrolyse (heures)	Réduction	Dégagement de O^2	Rendement du courant	Gr. O^2 d'hypochlorite	Gr. Cl^2 de chlorure
	en °/₀ du travail du courant			dans 100 centimètres cubes	
1/4	3,7	58,6	37,7		
1/2	4,0	58,0	38,0	1,200	
1	6,2	58,4	35,4		
1 1/4				1,112	
2	5,6	57,4	37,0	1,028	
2 3/4	5,2	55,8	39,0	0,944	4,508
4 3/4	4,2	53,5	42,3	0,724	4,697
6	3,7	51,0	45,3	0,600	
7	3,4	48,6	48,0	0,528	
8 1/4	3,2	41,9	54,9	0,452	4,927
9	3,3	35,9	60,8	0,432	4,970

Dans le voltamètre à cuivre, il s'était séparé 10,9 grammes Cu = 2,74 grammes O^2. A la fin de l'expérience l'électrolyte renfermait :

0,759 gr. d'oxygène d'hypochlorite
3,509 » » de chlorate
8,648 » de chlore de chlorure.

Les variations ci-dessous s'étaient donc produites :

Par réduction cathodique	Par transformation à l'anode
Disparition de 0,219 gr. O^2 d'hypochlorite	Disparition de 1,340 gr. O^2 d'hypochlorite
Production de 0,485 gr. Cl^2 de chlorure	Production de 2,743 gr. O^2 de chlorate
	» de 0,545 gr. Cl^2 de chlorure

La teneur en oxygène actif total de l'électrolyte a augmenté de 1,074 grammes.

Cette expérience montre qu'il se forme du chlorate en même temps que du chlorure, même en solution neutre d'hypochlorite. A côté de la formation secondaire, peu importante, comme nous allons le montrer, c'est la formation anodique du chlorate qui joue un rôle prépondérant.

L'expérience n'indique directement rien sur le potentiel anodique. On ne sait pas non plus jusqu'à quel point l'élévation observée de la tension aux bornes provient des modifications à l'anode. Mais le fait que la marche du dégagement de l'oxygène est la même que celle qu'on a observée dans l'essai n° 1 parle en faveur d'une analogie dans les variations du potentiel anodique. Au début de l'expérience n° 9, le potentiel aurait, ainsi, été plus faible que celui nécessaire à l'électrolyse du chlorure en présence d'hypochlorite. Mais, à la fin de l'électrolyse le potentiel anodique se relève dans la mesure où la quantité d'hypochlorite tend vers la teneur qu'on atteint en électrolysant une solution de chlorure de sodium.

Nous avons donc de grandes probabilités pour conclure qu'il y a eu formation anodique de chlorate dans une solution neutre d'hypochlorite, à un potentiel anodique un peu inférieur à celui qui est nécessaire pour l'électrolyse d'une solution de chlorure de même concentration moléculaire.

On doit donc conclure que, dans les courbes de tension de décomposition de Wohlwill et dans les nôtres, le passage de courant observé à une tension un peu inférieure au potentiel du chlore provient, au moins en grande partie, de la décharge des ions $\overline{ClO}$ qui conduit à la production de chlorate.

Malgré le faible potentiel anodique dans les expériences 1 et 9, on constate une perte de 40 % sur le dégagement d'oxygène. Nous l'attribuons surtout à la décharge des ions chlore qui se produisent dans la formation anodique du chlorate. On pourrait objecter que cette décharge ne peut avoir lieu en proportion notable à un potentiel inférieur à celui qu'on a observé pour une solution de chlorure. C'est qu'il s'agit là, en réalité, d'une dépolarisation des ions $\overline{Cl}$, qui comme nous espérons le prouver ultérieurement, dans ces circonstances, se produit avec rapidité, en même temps qu'il se forme de l'acide hypochloreux.

IV. — Conclusions

Les résultats de ce travail peuvent être résumés dans les principes suivants :

1) Quand on électrolyse une solution équimoléculaire de chlorure d'hypochlorite et d'hydrate alcalins, le courant passe par les ions de l'hydrate aux plus bas potentiels et par les ions du chlorure aux plus hauts potentiels.

2) Pour des valeurs intermédiaires, caractéristiques pour les hypochlorites, de la tension anodique, il se décharge des ions $\overline{Cl}$.

3) Au moment de leur décharge, et sous l'influence probable de l'eau, les ions $\overline{ClO}$ donnent du chlorate et du chlore d'après l'équation :

$$6\,ClO + 3\,H^2O = 2\,HClO^3 + 4\,HCl + 3\,O$$

en même temps il se dégage à l'anode de l'oxygène.

4) Cette formation anodique de chlorate se produit aussi bien en solution neutre ou alcaline qu'en solution acide.

5) Par contre la formation primaire du chlorate est possible aux potentiels supérieurs à — 1,1 quand les ions $\overline{ClO}$ rencontrent l'oxygène dégagé à l'anode, et cela d'après l'équation :

$$\overline{ClO} + 2\,O = \overline{ClO^3}.$$

6) Il y a formation secondaire de chlorate au cours de l'électrolyse de l'hypochlorite, si une fraction un peu forte de l'oxygène d'hypochlorite peut subsister à l'état d'acide hypochloreux dans l'électrolyte. Elle se produit donc lorsque l'électrolyte est acidifié.

Ces conclusions permettent de concevoir d'une façon simple et unitaire les phénomènes de l'électrolyse des chlorures alcalins. Nous nous proposons de revenir sur ce sujet dans une prochaine communication.

Procédé d'extraction du Calcium métallique

Par **MM. W. Borchers** et **Lorenz Stockem**

(*Zeitschrift für Elektrochemie*, n° 40, 1902, p. 757.)

D'après les travaux connus jusqu'à ce jour sur le calcium et sur sa préparation, on doit regarder le procédé de séparation électrolytique de ce métal de ses combinaisons fondues, comme une des opérations les plus difficiles de toute la pratique électro-métallurgique, sitôt qu'il s'agit d'obtenir de grandes quantités de calcium (Voir Borchers, *Elektro-Metallurgie*, 2e édition, p. 72 à 82.)

Pour une série d'expériences faites par Stockem, sur l'électrolyse des chlorures alcalins et alcalino-terreux fondus électriquement, Borchers avait conçu un appareil qui facilitait l'observation des réactions qui avaient lieu pendant l'électrolyse. Au moyen de cet appareil nous avons pu constater entre autre et à notre grand étonnement que la séparation et l'obtention du calcium en grandes quantités par électrolyse du chlorure de calcium anhydre, maintenu en fusion par le courant électrique, se fait d'une façon beaucoup plus simple qu'avec tous les procédés déjà connus. Par l'emploi d'une petite cathode vis-à-vis d'une grande anode et au rouge (au-dessus du point de fusion du chlorure de calcium, mais au-dessous du point de fusion du métal calcium) le calcium se sépare à l'état spongieux à la cathode. Ce métal spongieux forme une masse tellement adhérente qu'on peut l'enlever de la masse fondue au moyen d'une spatule en fer ou avec tout autre ustensile approprié. En plongeant cette masse immédiatement après l'avoir sorti dans du pétrole ou dans un autre liquide ne contenant pas d'oxygène on obtient une éponge contenant 50 à 60 % de métal calcium et en même temps du chlorure de calcium. Mais au contraire, si on prend la masse spongieuse qui se trouve autour de la cathode avec une pince en fer large, chauffée convenablement auparavant, et si on la presse fortement avec celle-ci avant de l'enlever de la masse fondue on obtient alors un produit renfermant 90 % de calcium.

Le métal brut ainsi obtenu peut être déjà employé à différents usages mais celui-ci peut être aussi refondu dans des vases à l'abri de l'air pour enlever le chlorure de calcium qu'il contient et pour obtenir le métal calcium pur. A la place du chlorure de calcium on peut employer aussi d'autres sels de calcium, principalement le fluorure de calcium (spath fluor) ; une addition de fluorine au chlorure de calcium n'a point d'influence défavorable sur le rendement. Cependant le chlorure de calcium est préférable aux autres sels de calcium à cause de son prix peu élevé et parce que son point de fusion, même lors d'un dépassement dans des limites modérées, permet d'obtenir sans mesures incommodes la tempé-

rature qui est la plus favorable pour la formation de la masse spongieuse. Une augmentation de température au dessus du point de fusion du calcium conduit à des pertes de chaleur inutiles et favorise finalement la dissolution à nouveau du métal calcium.

L'appareil (1) qui nous a servi à faire ces expériences a la disposition suivante :

L'appareil où se fait la fusion se compose d'un cylindre, formé de bâtons de charbon réunis comme des douves et maintenus par un anneau métallique. Ce cylindre sert d'anode pendant l'opération et communique avec le courant par l'anneau métallique. Le cylindre est fermé par le bas par un corps réfrigérant et pour plus de simplicité celui-ci sert en même temps de support ou de conducteur à l'anode. La cathode se compose d'une tige en fer, placée dans le corps réfrigérant ou passant par le milieu de celui-ci. Si cette tige est placée dans le corps réfrigérant il faut séparer ce dernier de l'anode par un corps isolant en argile ou en autres matériaux. Dans le fond de l'appareil on y met une couche de fluorine que l'on tasse le mieux possible. Celle-ci, restant solide pendant l'opération par suite de son point de fusion plus élevé et du refroidissement produit par le corps réfrigérant, protège le chlorure de calcium fondu et l'empèche ainsi d'être en contact avec le fond de l'appareil et de se souiller avec les substances qui peuvent s'y trouver. On place ensuite le chlorure de calcium fondu sur cette couche. Pour amener la fusion du produit on réunit la tige de fer avec le cylindre de charbon au moyen de bâtons de charbon, disposés dans la couche supérieure du chlorure de calcium. On fait ensuite passer le courant, le chlorure de calcium fond et en éloignant les crayons de charbon l'électrolyse a lieu.

En refondant le calcium brut, renfermant encore 10 % et plus de chlorure de calcium, on a trouvé après le refroidissement du produit fondu à l'abri de l'air une couche saline rouge et cristalline qui s'était déposée sur le calcium. Quoique l'examen de ces petits cristaux présentât quelques difficultés, M. le prof. Klockmann a pu démontrer que la coloration provenant du pléochroïsme variait du rouge clair au rouge violet lors de la transparence complète des cristaux.

L'angle du plan de symétrie, trouvé d'environ 33°,5, fait conclure au système mono- ou triclinique. Pendant l'examen microscopique les cristaux dégageaient de l'hydrogène par suite de l'action de l'humidité atmosphérique et ont donné du chlorure de calcium et de l'hydroxyde de calcium. Les analyses de cristaux purs ont fait conclure à la formule CaCl.

Le procédé de séparation du calcium est tellement pratique que celui-ci peut servir aussi bien pour une expérience de cours que pour la préparation en grand de ce métal.

Raffinage électrolytique de l'or.

Par **M. D. K. Tuttle.**

(*Journal electro chemical Industry*, Janvier, 1903.)

Le seul procédé en usage est celui de Wohlwill. L'électrolyte, breveté aux Etats-Unis, est une solution de chlorure d'or renfermant de l'acide chlorhydrique libre, quand la solution ne contient pas ou contient peu d'acide libre, il se dégage du chlore à l'anode et l'or ne se dissout pas. Par addition d'acide, il se dégage moins de chlore, et lorsqu'une quantité suffisante a été ajoutée, il se dissout un équivalent électrochimique de l'or De temps à autre, on ajoute du chlorure d'or. L'opération se poursuit jusqu'à ce que la solution soit fortement chargée d'impuretés. A la Monnaie de Philadelphie, le courant est fourni par une dynamo de 5 chevaux. On emploie 7 cellules en séries contenant chacune 12 anodes et 13 cathodes ; les premières ont 6 pouces de long, 3 pouces de large et 1 pouce et demi d'épaisseur ; les cathodes ont la même surface ; elles sont constituées par des feuilles d'or de 0,01 pouce d'épaisseur. Les électrodes sont à une distance de 1,5 pouce. La solution renferme par litre 30 grammes d'or à l'état de trichlorure, elle est maintenue en circulation constante et sa température est de 50 à 55° C. Pour chaque série de 7 cellules, on emploie un courant de 100 ampères avec une différence de potentiel de 4 1/2 à 5 volts. Avec un cheval vapeur on raffine ainsi 5 000 onces d'or par semaine. Quand l'électrolyte est saturé d'impuretés, on précipite l'or par l'acide sulfureux et le platine à l'état de chlorure double de platine et d'ammonium. Le cuivre est précipité par le fer. L'argent se dépose à l'état de boue dans les cellules, s'il y en a moins de 5 % présent ; s'il y en a plus, il forme sur l'anode une croûte insoluble qu'il est nécessaire d'enlever mécaniquement. L'or du Klondike renferme de 77,6 à 83,4 % d'or, et de 16,1 à 21,9 % d'argent ; il peut être traité par ce procédé après avoir été allié à de l'or pur. L'or électrolytique ainsi obtenu est à 99,98 % de pureté, et il est propre à l'obtention des feuilles d'or les plus minces.

---

(1) Ces appareils sont construits par W. Schuen, Aachen, Templergraben 18.

Raffinage électrolytique de l'or et de l'argent.

Par **M. T. Ulke.**

(*Mines and Minerals*, mars 1903.)

La première usine installée aux Etats-Unis pour le raffinage électrolytique de l'or et de l'argent fut installée en 1886 près de Pittsburg par la Pensylvania Lead Co. On y pouvait traiter journellement de 30 à 40 000 onces de bullion. Elle a été depuis abandonnée. Plus tard, une raffinerie semblable fut installée près de Saint-Louis ; elle est encore en fonctionnement.

La raffinerie des Guggenheim à Maurer a été installée en 1895. Elle appartient maintenant à l'American Smelting and Refining Co. En 1899, la Balbach Smelting and Refining Co installa une raffinerie à Newark, New Jersey. L'année suivante, l'American Smelting and Refining Co créa la raffinerie du Globe qui n'a pas fonctionné en 1902. La Monnaie de Philadelphie commença aussi à raffiner, l'année dernière.

Contrairement aux appareils usuels et à celui de Thume en particulier, l'appareil de Balbach est pourvu d'électrodes fixes placées dans un bac étroit doublé d'argent, de cuivre argenté ou de carbone servant de cathodes. Les anodes sont pourvues d'un sac en étoffe pour recevoir les boues. Le fond du bac est légèrement incliné de façon à pouvoir facilement racler les cristaux d'argent. L'usine est pourvue d'une dynamo de 72 kilowatts fournissant un courant de 1 100 ampères à 34 volts. Dans 90 cellules on dépose 30 000 onces d'argent par 24 heures. Les cellules sont groupées par 10, les 9 groupes étant en séries et chaque groupe prenant 4 volts. Les cathodes sont formées de plaques de charbon de 12 pouces carrés et d'un demi-pouce d'épaisseur. Les anodes ont une finesse de 950 à 980 millièmes et contiennent un peu de cuivre. L'électrolyte est du nitrate d'argent ; chaque jour on y ajoute un peu d'acide libre, et on prélève une partie de la solution pour la purifier. L'usine de Perth Amboy est pourvue de 120 bacs et de 2 générateurs de 52 kilowatts. Elle peut produire 100 000 onces d'or par jour.

Raffinage électrolytique du nickel.

Par **M. T. Ulke.**

(*Journ. électro chem. Ind.*, février 1903.)

L'auteur donne une description de ce qu'il croit être la méthode de Vivian pour la séparation électrolytique du cuivre et du nickel. Cette méthode est employée à Swansea, Etat de Galles, à Papenburg en Allemagne et dans l'usine Balbach à Newark, New-Jersey, créée en 1894. The Cleveland Nickel Refinery, sous le contrôle de la Canadian Copper Co, a commencé à produire en 1902 de 8 à 15 tonnes par mois en utilisant le procédé Browne. On emploie des anodes de cuivre nickel dans une solution chaude de chlorure de nickel et de cuivre, le nickel s'accumulant dans la solution, au fur et à mesure que le cuivre se dépose. Pour régénérer la solution, on la fait passer dans une tour remplie de matte ou d'alliage, où on reçoit le chlore qui se dégage pendant l'électrolyse. Quand le nickel s'accumule par trop dans la solution, on précipite le cuivre par l'hydrogène sulfuré, le fer par l'ammoniaque et la solution chaude de chlorure de nickel est électrolysée avec des anodes de carbone.

On installe en ce moment une raffinerie importante à Copper Cliff, Ontario. La raffinerie de Hamilton dans le même Etat d'Ontario est pourvue de 40 bacs, et fut installée en 1900 pour traiter les minerais de Sudbury, par le procédé Hoepfner, et fut ensuite transformée pour employer le procédé Frasch. Cette usine est actuellement fermée.

La Consolidated Lake Superior Co se propose d'installer à Sault-Sainte-Marie une raffinerie susceptible de produire par jour 75 tonnes de cuivre, et 7,5 tonnes de nickel. La date de l'érection est encore incertaine.

Métallurgie de l'aluminium.

Par **M. J.-W. Richards.**

(*Journ. électro chem. Ind.*, janvier 1903.)

L'auteur fait l'historique des procédés Hall et Héroult et discute les principes électrolytiques qu'ils comportent. Il montre que l'alumine se dissout dans le fluorure double de sodium et d'aluminium et que le courant électrique, en passant au travers de cette solution, provoque la formation d'aluminium libre à un pôle et un dégagement d'oxygène à l'autre. Il considère ceci comme le premier effet du passage du courant. Les chaleurs de combustion montrent que des trois composés présents dans le bain, le fluorure de sodium a des affinités correspondant à 4,7 volts, le fluorure d'aluminium à 4 volts, l'alumine à 2,8 volts ramenés plus tard à 2,2 volts par la combinaison de l'oxygène avec le charbon employé comme anode. Donc, théoriquement, et ainsi qu'il l'avance, cette formation d'aluminium libre et d'oxygène est bien due à l'effet primaire du courant et non pas à une action secondaire.

CHIMIE ANALYTIQUE APPLIQUÉE

Détermination du Thorium dans les sables monazités

Par **M. E. Benz**

(*Zeits. f. ang. Chemie* 297, 1902)

Introduction

Le sable monazité depuis dix ans environ été traité pour être transformé en azotate de thorium; il forme présentement exclusivement la matière première pour la préparation des corps devenus si importants pour l'éclairage au gaz par incandescence d'Auer. Il y a donc pratiquement un gros intérêt à pouvoir déterminer sa teneur en thorium.

Ce que les recherches chimiques ont montré jusqu'ici c'est la grande complexité de la matière. Son plus important constituant, puisque c'est lui qui apporte l'oxyde de thorium et les terres du groupe cérique, est connu sous le nom de monazite. On y trouve aussi, d'après Drossbach, en quantité variable du quartz, de l'albite, de la magnétite, du grenat, de la samarskite, de l'eschynite, du rutile, du zircon etc, en d'autres termes toute une série de minéraux dont la présence ne peut qu'augmenter les difficultés. C'est à eux qu'il convient d'imputer les circonstances défavorables pour l'analyse, car jusqu'ici il n'y a qu'un petit nombre d'analystes qui s'en soient préoccupés. L'analyse du sable monazité n'a été indiquée que par Glaser (1) en abrégé.

Pour la détermination du thorium, du cérium, du lanthane et du didyme (dont nous désignerons en abrégé les oxydes sous le nom de *terres de la Monazite*) il faut effectuer une analyse des sables monazités, opération qui ramène à celle de la monazite, analyse qui n'avait pas été faite avant le travail de Glaser. Nous possédons sur cette question des données étendues de Kersten (2), d'Hermann (3), de Penfield et de Blomstrand. Pour séparer l'acide phosphorique des bases, le minéral était fondu avec du carbonate de sodium ou de la soude caustique. Dans la dissolution des bases on précipitait les terres de la monazite au moyen d'une solution saturée de sulfate de potassium à l'état de sulfates doubles. Brush et Penfield (4) employèrent plus tard pour séparer les terres de la monazite de l'acide phosphorique et des autres bases la précipitation par l'oxalate d'ammonium. Hersten eut recours à la différence de solubilité des oxydes calcinés dans l'acide azotique et dans l'acide chlorhydrique. Ce qui se dissolvait par digestion dans l'acide azotique étendu était compté comme oxyde de lanthane, au contraire ce qui ne dissolvait que dans l'acide chlorhydrique concentré était considéré comme oxyde de cérium. Kersten admit que le résidu insoluble restant était formé par de l'oxyde de thorium. Pour la séparation du thorium il manqua longtemps une méthode que l'on puisse considérer comme à peu près sûre. Un peu de sécurité fut apportée par Chydenius qui étudia la précipitation du thorium par l'hyposulfite, méthode que Hermann et Penfield avaient déjà mise à contribution pour leurs analyses des terres de la monazite. Glaser, dans le travail que nous avons déjà cité, tint cette séparation comme incomplète et conclut à précipiter la solution des terres monazitées avec un excès d'ammoniaque en présence d'acétate d'ammonium; Hintz et Weber (5) désignent cette méthode comme étant absolument inexacte, tandis qu'ils considèrent la détermination du thorium par l'hyposulfite comme, au contraire, la meilleure méthode. Drossbach (6) met en doute aussi l'exactitude des résultats de Glaser et il tient les teneurs en thorium trouvées égales à 1,19 à 2,32 % comme trop faibles de 3 à 5 %. D'après lui il ressort qu'il n'y a encore aucune méthode publiée qui puisse être utilisée pour le dosage du thorium dans les sables monazités.

De ce que nous venons de dire il résulte que la question de la détermination quantitative de l'oxyde de thorium dans les terres de la monazite n'est pas encore résolue et que de nouvelles recherches sont nécessaires sur ce sujet. Dans le présent travail, je me suis proposé d'étudier dans les publications modernes les méthodes proposées pour le dosage du thorium en partant de solutions de sels purs d'un titre donné et de signaler les observations faites au cours du travail concernant l'analyse des sables monazités.

A. — Séparation du thorium du cérium par l'oxalate d'ammonium

Comme Bunsen le premier le fit remarquer, l'oxalate de thorium se dissout facilement dans l'oxalate d'ammonium à chaud, sans que la dilution et le refroidissement de la liqueur provoquent une nouvelle précipitation, tandis que les oxalates de cérium et de didyme restent insolubles et que l'oxalate de lanthane se reprécipite pendant le refroidissement. Cette réaction pourrait être mise en valeur pour la préparation industrielle de composés de thorium purs. Elle semble assez nette pour être utilisée dans la séparation quantitative. La réaction s'opère bien quand on part d'oxalate fraichement précipité et filtré; Glaser, de son côté, partait d'une solution des terres qu'il traitait par un excès d'oxalate d'ammonium. Nous allons de suite examiner la méthode de Glaser.

1. *Séparation par précipitation au moyen de l'oxalate d'ammonium.* — Glaser (7) donne pour son procédé la marche suivante : « On dissout les oxydes des terres dans l'acide sulfurique, on sature la plus grande partie de l'acide libre par l'ammoniaque et l'on ajoute à la solution bouillante un excès d'oxalate d'ammonium puis, au bout de quelque temps, avant que le refroidissement ne s'opère, quelques gouttes

(1) *Chemiker Zeitung* 1896, 612.— (2) *Pogg. Ann.*, XLVII, 385 (1839).— (3) *Journ. prakt. Chem.*, XCXIII, 109.
(4) *Am. Journ. Sc.* XXV, 459, (1883). — (5) *Loc. cit.* — (6) *Centralblatt*, 822 (1889).
(7) Koppel. — *Die Chemie des Thoriums, Sammlungen. chem. und techn. Vorträge*, 358.

d'acétate d'ammonium. Par refroidissement les métaux du groupe du cérium se précipitent pendant que l'oxyde de thorium reste en dissolution. Après un repos prolongé (le mieux pendant une nuit) on filtre et dans la liqueur on précipite le thorium par l'ammoniaque en excès ; on peut alors en déterminer le poids ».

L'oxalate de thorium dissous dans l'oxalate d'ammonium est précipité par un acide minéral ; le degré d'acidité de la liqueur influe sur la réaction comme nous l'avons remarqué. En prenant 150 centimètres cubes environ d'une liqueur étendue d'azotate de thorium (ce qui faisait environ 0,1 gr. d'oxyde de thorium) et en l'additionnant de 3 gouttes d'acide chlorhydrique concentré, un précipité prend naissance, précipité qui ne se redissout plus même en chauffant longtemps, quand on ajoute à la solution chauffée jusqu'à l'ébullition 10 centimètres cubes d'une solution d'oxalate d'ammonium. Une bonne séparation ne peut donc s'effectuer, d'après la méthode de Glaser, qu'avec des solutions aussi neutres que possible. Dans la dissolution de l'oxalate de thorium dans l'oxalate d'ammonium il se forme, d'après Brauner [2], un oxalate complexe de thorium et d'ammonium. Brauner a montré que ce sel était décomposé hydrolytiquement avec mise en liberté d'oxalate de thorium, mais qu'en présence d'un excès d'oxalate ammoniacal aucune décomposition n'avait lieu. Koppel [3] croit éclaircir la question en donnant les résultats contradictoires de ses recherches sur la solubilité de l'oxalate de thorium dans l'oxalate d'ammonium. Dans une expérience j'ai opéré ainsi : une solution neutre d'azotate de thorium, renfermant à peu près 0,1 gr. d'oxyde de thorium, fut additionnée à chaud de 10 centimètres cubes d'une solution saturée à froid d'oxalate d'ammonium ; au bout de 24 heures aucune précipitation ne s'était produite. D'autre part je dissous de l'oxalate de thorium dans une quantité correspondante d'une solution chaude d'oxalate d'ammonium, j'étendis ce volume du liquide à 300 centimètres cubes et j'abandonnai pendant plusieurs jours sans observer de dépot d'oxalate de thorium. Les résultats obtenus montrent que les vues de Koppel ne sont pas exactes. Le fait signalé par Brauner, au sujet de l'oxalate complexe de thorium au point de vue de sa décomposition hydrolytique, est sans conséquence ultérieure pour nos recherches analytiques.

Pour obtenir les résultats, consignés dans les tableaux suivants, on s'est servi : α) d'une solution neutre d'azotate de thorium, exempte de cérium ; 20 centimètres cubes précipités par l'ammoniaque donnaient 0,0546 gr. de ThO^2 : β) d'une solution de sulfate de cérium existant au laboratoire du prof. Tredwell et utilisée par Kölle pour la détermination de poids atomiques. Par précipitation par l'acide oxalique, 20 centimètres cubes donnaient, 0,1099 gr. de CeO^2.

Dans les essais on a pris 20 centimètres cubes de chaque solution (40 centimètres cubes de solution de cérium dans les deux cas) que l'on a étendus de manière à ce que la solution totale ait environ 150 centimètres cubes, puis l'on a fait bouillir en ajoutant une solution saturée à froid d'oxalate d'ammonium, seule ou additionnée de 5 centimètres cubes d'une solution d'acétate d'ammonium à 1 : 10. On a ensuite filtré et dans la liqueur filtrée on a précipité l'oxyde de thorium par l'ammoniaque pour le dosage. Par voie colorimétrique on pourrait se rendre compte des moindres traces d'oxyde de cérium ; dans la thorine ; nous indiquerons le procédé suivi à la fin de ce travail.

Essais	Oxalate employé en cent. c.	La filtration a été faite :	Prise de matière		Trouvé		Remarques
			ThO^2 gr.	CeO^2 gr.	ThO^2 gr.	CeO^2 gr.	
1	10	Après repos d'une nuit	0,0546	0,1099	0,0035	0,1601	ThO^2 renfermait 0,0002 de CeO^2
2	10*	—	—	—	0,0291	0,1345	» » 0,0005 »
3	50	Aussitôt après dépôt	—	—	—	0.1092	—
4	50*	—	—	—	—	0,1071	—
5	50	Après 2 heures	—	—	0,0539	0,1100	» » 0,0015 »
6	50*	—	—	—	0,0553	0,1091	» » 0,0021 »
7	50	Après repos d'une nuit	—	—	0,0417	0,1220	» » 0,0008 »
8	50*	—	—	—	0,0501	0,1139	» » 0,0012 »
9	50	Après 2 heures	—	0,2198	0,0399	0,2341	» » 0,0022 »
10	50*	—	—	—	0,0535	0,2211	» » 0,0031 »

Nota. — Les doses marquées d'un signe * sont additionnées d'acétate d'ammonium.

De ces essais préliminaires on peut déduire qu'en l'absence d'autres terres 10 centimètres cubes de solution d'oxalate d'ammonium suffisent pour tenir en dissolution 0,1 gr. de thorine à l'état de sel complexe. En présence du cérium, les chiffres du tableau montrent que cette quantité est insuffisante. Dans l'essai 9 où le rapport des quantités de thorium et de cérium correspond à peu près à celui dans lesquels ces corps se trouvent dans les sables monazités, même avec un excès de solution d'oxalate d'ammonium de 50 centimètres cubes, 0,04 gr. de thorine seulement entrent en dissolution. Le cérium agit comme s'il empêchait la formation de l'oxalate complexe de thorium et d'ammonium et rend nécessaire la présence d'une si grande quantité d'oxalate que des quantités pondérables de cérium entrent alors en solution. Une addition d'acétate d'ammonium a pour effet d'atténuer en partie la fâcheuse influence du cérium, mais elle a aussi l'inconvénient d'entrainer de plus grandes quantités de cérium dans le thorium. Les essais permettent de le voir et d'après les expériences 5 et 9 on peut se rendre compte de l'action qu'exerce la présence du cérium sur la solubilité de l'oxalate de thorium dans l'oxalate d'ammonium ; suivant le rapport des quantités respectives de thorium et de cérium les résultats sont tout différents.

En conséquence une seule précipitation par l'oxalate d'ammonium, même avec addition d'acétate d'ammonium ne conduit, sans autres circonstances, qu'à une séparation insuffisante du thorium du cérium. De la manière dont se comporte l'oxalate vis à vis des acides et de la difficulté de sa filtration on déduit qu'il n'y a pas lieu de songer à renouveler le traitement.

Détermination colorimétrique du cérium en présence du thorium. — Dans les recherches précédentes j'avais constaté que la thorine était souillée par des petites quantités, pouvant souvent atteindre seulement 0,0001 gr., d'oxyde de cérium. Pour déterminer ces quantités la méthode de Knorre (oxydation du cérium à l'état cérique et titrage de l'oxyde cérique avec le peroxyde d'hydrogène) était tout indiquée, seulement aussi ce procédé, abstraction faite de sa délicatesse, se montrait tout à fait incertain en présence de si faibles quantités de matière. Je crois avoir atteint le but d'une manière simple en procédant par colorimétrie.

L'oxyde de thorium souillé de cérium, traité par le pyrosulfate de potassium, était amené en dissolution et reprécipité avec de l'ammoniaque et du peroxyde d'hydrogène. Le peroxyde de cérium précipité donnait à tout le dépôt un ton jaune ou orange par suite de sa coloration orangée foncée. D'autre part on préparait par dilution de 20 centimètres cubes de la solution de cérium (quantité renfermant 0,1999 gr. de CeO^2) à un litre une liqueur dont 5 centimètres cubes renfermaient 0,55 m. g. de CeO^2. De cette solution on versait avec une pipette 2,5 c. cm. (soit 0,27 mg. de CeO^2) dans des vases puis on ajoutait une quantité d'une solution d'azotate de thorium correspondant à la teneur en thorium de la substance étudiée et l'on précipitait avec l'ammoniaque et le peroxyde d'hydrogène. Les colorations du précipité dans ces vases témoins se distinguaient par des variations d'intensité et l'on pouvait par comparaison estimer d'une manière approchée la teneur en cérium de la substance. Dans beaucoup de cas cette détermination était suffisante.

Pour effectuer des mesures avec le colorimètre de Wolff on devait naturellement éviter la précipitation. Ceci s'obtient par l'addition d'acide citrique. Si l'on prend une solution d'azotate de thorium renfermant de faibles quantités de cérium et si l'on verse, après addition d'une quantité suffisante d'acide citrique, du peroxyde d'hydrogène dans cette liqueur en neutralisant ensuite graduellement l'acide par l'ammoniaque, on voit se produire une forte coloration jaune sans qu'il se précipite d'oxyde de thorium. La coloration reste constante pendant quelques heures, puis se décolore ensuite progressivement. A l'aide de cette propriété j'ai pu opérer des dosages, et je donnerai comme exemple l'essai 9 du tableau I.

L'oxyde de thorium cérifère (0,0399 gr.) fut fondu avec du pyrosulfate et le résidu de la fusion traité par l'acide chlorhydrique pour l'amener en dissolution ; on précipita par l'ammoniaque, le précipité fut dissous dans l'acide azotique, la liqueur évaporée, le résidu repris par l'eau et séparé des débris de filtre par filtration. A la liqueur filtrée on ajouta une quantité mesurée (reconnue nécessaire par un essai préalable) d'acide citrique, du peroxyde d'hydrogène, l'on neutralisa par l'ammoniaque et l'on versa le liquide dans un vase de 100 centimètres cubes. Dans un autre vase cylindrique on introduisit avec une pipette 5 centimètres cubes de la solution étendue de cérium (soit 0,00055 gr. de CeO^2) et une quantité équivalente à 0,0399 gr. de thorine d'une solution d'azotate de thorium exempt de cérium, on ajouta les mêmes volumes que précédemment d'acide citrique, de peroxyde d'hydrogène et d'ammoniaque et l'on étendit à 100 centimètres cubes. Après écoulement de 25 centimètres cubes de la première solution on obtenait l'égalité de teintes. On trouva alors par le simple calcul $\frac{100}{25} \times 0{,}55$ mg. qu'il y avait 2,2 mg. de CeO^2.

2. *Séparation par digestion des oxalates avec de l'oxalate d'ammonium.* — Ce procédé avait l'avantage sur la méthode de Glaser que l'on prenait les oxalates tels qu'ils étaient précipités des solutions des terres rares sans qu'il soit besoin de les redissoudre. Hintz et Weber [1] font remarquer que la digestion des oxalates n'est guère employable parce que l'on obtient toujours un filtrat trouble, mais ils emploient pourtant ce procédé pour la détermination du thorium dans la thorite. Pour dissoudre complètement l'oxalate de thorium Hintz et Weber renouvellent l'opération de la digestion 3 à 4 fois, ils étendent la liqueur après chaque opération et l'abandonnent au repos pendant deux jours. En fin de compte on doit dissoudre encore une fois l'oxyde de thorium ainsi préparé dans l'acide sulfurique et le purifier par précipitation au moyen de l'hyposulfite de sodium. Comme conclusion on ne peut pas tenir le procédé en question comme un mode rapide et sûr de détermination du thorium. Pour faire une critique juste de cette méthode de séparation il a paru nécessaire de l'appliquer à des mélanges dont la teneur était connue et de comparer les résultats.

Solubilité de l'oxalate de thorium dans l'oxalate d'ammonium. — On étendit d'un peu d'eau 25 centimètres cubes d'une solution d'azotate de thorium (25 centimètres cubes renfermant 0,0443 gr. de ThO^2) et on précipita par l'acide oxalique. Le précipité d'oxalate de thorium séparé par filtration se dissolvait en donnant une liqueur claire dans 3 centimètres cubes d'une solution bouillante d'oxalate d'ammonium. La liqueur étendue d'eau ne donnait pas de précipité après un repos prolongé.

Solubilité de l'oxalate de cérium dans l'oxalate d'ammonium. — On précipita par l'acide oxalique 25 centimètres cubes d'une solution d'azotate de cérium ammoniacal, ce qui correspondait à 0,2086 gr. de CeO^2, et le précipité filtré fut mis à digérer au bain-marie, avec 20 centimètres cubes d'une solution d'oxalate d'ammonium ; on étendit la liqueur à 100 centimètres cubes et l'on filtra. Le cérium resté dans le filtrat fut précipité par du peroxyde d'hydrogène en chauffant et ajoutant de l'ammoniaque.

Numéros des essais	Résidu de CeO^2	CeO^2 en dissolution
1	0,2070 grammes	0,0019 grammes
2	0,2073 »	0,0015 »
3	0,2072 »	0,0014 »

Traitement, par digestion avec 20 centimètres cubes d'oxalate d'ammonium, d'un mélange de 0,2086 gr. de CeO^2 et de 0,0443 gr. de ThO^2. — On précipitait le mélange des oxydes de cérium et de thorium en dissolution par l'acide oxalique, on faisait tomber ensuite le précipité du filtre dans une capsule et on le laissait digérer, au bain-marie pendant plusieurs heures, avec 20 centimètres cubes de solution d'oxalate d'ammonium. On étendait ensuite le liquide à 100 centimètres cubes, on laissait déposer pendant une nuit et on filtrait. Dans les essais 2 et 3 on a recommencé le traitement et fait digérer le précipité 2 et 3 fois avec le réactif. On précipitait ensuite par l'ammoniaque les oxydes dans le filtrat.

Numéros des essais	Nombre de digestions	Résidu	Dissous
1	1	0,2248 grammes	0,0275 grammes
2	2	0,2159 »	0,0379 »
3	3	0,2117 »	0,0409 »

Il y avait donc dans la dissolution après 1,2 et 3 traitements par digestion 0,0275 — 0,0089 — 0,0042 de ThO^2. Après trois traitements il restait 0,0443 — 0,0409, soit 0,0034 gr. d'oxyde de thorium non dissous.

Traitement par digestion des oxalates d'un mélange de 0,1099 gr. de CeO^2 et de 0,0546 gr. de ThO^2 par 50 centimètres cubes d'oxalate d'ammonium. — On obtient les résultats suivants :

Numéros des essais	Nombre de traitements par digestion	Résidu	Dissous
1	1	0,1376 grammes	0,0278 (avec 0,0008 de CeO^2)
2	2	0,1125 »	0,0519 (avec 0,0015 de CeO^2)
3	3	0,1088 »	0,0562 (avec 0,0036 de CeO^2)

Il y avait en solution après 1, 2 et 3 traitements : 0,0274 — 0,0251 — 0,0037 gr. d'oxyde de thorium renfermant respectivement 0,0008 — 0,0007 — 0,0011 gr. d'oxyde de cérium.

Traitement par digestion unique des oxalates d'un mélange de 0,1099 gr. de CeO^2 et de 0,0546 de ThO^2 par 100 centimètres cubes d'oxalate d'ammonium. Cette fois les oxalates furent poussés avec très peu d'eau dans un becherglas, chauffés pendant un temps prolongé avec 100 centimètres cubes de solution d'oxalate d'ammonium et filtrés après un repos d'une nuit.

Le résidu était de 0,1367 gr., la solution contenait 0,0271 gr. d'oxyde de thorium renfermant 0,001 gr. d'oxyde de cérium.

Avec 100 centimètres cubes de solution d'oxalate il n'y avait en conséquence pas une plus grande quantité d'oxalate de thorium entrée en dissolution que par un seul traitement avec 50 centimètres cubes de réactif.

L'action particulière du cérium sur la solubilité de l'oxalate de thorium dans l'oxalate d'ammonium se manifeste d'une manière plus frappante dans ces recherches que dans le cas de la précipitation par l'oxalate d'ammonium. *Cette même quantité d'oxalate de thorium (correspondant à 0,0546 gr. de ThO^2) qui se dissolvait avec facilité dans 3 à 4 centimètres cubes de la solution d'oxalate d'ammonium, n'est plus soluble qu'à moitié dans 100 centimètres cubes de réactif, en présence de cérium. Dans un mélange d'oxalates de cérium et de thorium (obtenu par précipitation de solutions contenant ces métaux) l'oxalate de thorium ne peut entrer en solution qu'après un traitement renouvelé avec un même excès de réactif, mais alors de notables quantités d'oxalate de cérium sont entraînées avec lui.*

Je crois que par les essais effectués jusqu'ici j'ai apporté quelque clarté au milieu des contradictions que l'on pouvait relever au sujet de la détermination du thorium au moyen de l'oxalate d'ammonium. La raison, qui fait rejeter l'emploi des deux méthodes étudiées, ne réside pas dans la dissociation hydrolytique des oxalates complexes de thorium et d'ammonium, mais dans la diminution de solubilité de l'oxalate de thorium dans le sel correspondant d'ammonium, apportée par le thorium. Cette action du cérium repose très vraisemblablement sur ce fait que, dans une solution renfermant des oxydes de cérium et de thorium, le thorium est précipité par l'acide oxalique sous forme d'un sel double (oxalate thorocérique) très stable en présence d'oxalate d'ammonium. En additionnant de l'oxalate de thorium pur d'oxalate de cérium, de nombreuses expériences ont montré que la solubilité de ce dernier sel n'était amoindrie en aucune manière.

B. — Séparation du thorium du cérium par l'hyposulfite de sodium

Cette méthode, d'après Drossbach [1], doit actuellement être employée presque exclusivement dans l'analyse des terres rares ; elle est particulièrement convenable quand on se trouve en présence de produits riches en thorium. Nous enregistrons comme particulièrement avantageux le procédé exact et très minutieux de Hintz et Weber [1] applicable aux corps pour l'incandescence et à l'azotate de Thorium. Il consiste principalement en ce que le premier précipité obtenu par l'hyposulfite de sodium est redissous dans l'acide chlorhydrique et reprécipité une seconde fois par l'hyposulfite de sodium. Les terres sont précipitées dans les deux filtrats au moyen de l'ammoniaque, dissoutes et reprécipitées par l'hyposulfite. Les recherches préliminaires des deux expérimentateurs s'étendaient toutes à des mélanges de thorium et de cérium dans le rapport des préparations destinées à l'incandescence (c'est-à-dire 99 °/₀ d'oxyde de thorium pour 1 °/₀ d'oxyde de cérium). Dans cette partie on a dû vérifier la possibilité

d'employer la méthode au dosage du thorium dans le sable des monazites, qui, comme le sait, présente des rapports différents.

1) *Précipitation du thorium par l'hyposulfite.* — 20 centimètres cubes d'une solution d'azotate de thorium (correspondant à 0,0443 gr. de ThO^2) sont étendus à 150 centimètres cubes, additionnés de 2 gouttes d'acide chlorhydrique et précipités à chaud avec 1 gramme d'hyposulfite. Le précipité était de :

Essais	Poids en grammes	
1.	0,0425	Dans ces deux essais, on dissolvait le précipité dans l'acide chlorhydrique et on précipitait deux fois par l'ammoniaque.
2.	0,0431	
3.	0,0428	Le précipité a été directement calciné.
4.	0,0425	

La quantité de précipitant n'a pas varié car, d'après Hintz et Weber, de 0,5 à 5 grammes d'hyposulfite produisent la même précipitation. Par contre il ne semblait pas superflu de se rendre compte si le précipité obtenu par l'hyposulfite pouvait être directement calciné ou si celui-ci (peut-être parce qu'il renfermait de la soude) devait être précipité une seconde fois par l'ammoniaque. Ce dernier processus, comme les nombres trouvés le montrent, n'est pas indispensable.

Les recherches montrent que la précipitation n'est pas quantitative et que de 3 à 4 % de thorium restent non dissous.

2) *Séparation par simple précipitation avec l'hyposulfite de sodium.* — Le mélange des sels de thorium et cérium est étendu à 150 centimètres cubes et précipité à la température d'ébullition par 1 à 2 grammes d'hyposulfite de sodium, puis séparé par filtration après un dépôt prolongé. Dans deux cas on a déterminé la teneur en cérium de l'oxyde de thorium par voie colorimétrique.

Numéros des essais	Quantités de matières employées en grammes		Trouvé en grammes	
	ThO^2	CeO^2	ThO^2	CeO^2
1	0,0546	0,1099	0,0528 *	0,1119
2	—	—	0,0521 **	—
3	—	—	0,0499	0,1135
4	—	—	0,0517	—

* renfermait 0,3 milligr. de CeO^2 ; ** renfermait 0,2 milligr. de CeO^2.

L'oxyde de thorium calciné était un peu jaunâtre par suite d'un peu de cérium, mais la quantité qu'il renfermait était très faible. Par suite de soufre précipité avec l'hydrate de thorium la solution surnageant le précipité ne devenait pas absolument claire, même après un repos prolongé, le liquide filtré passait très souvent trouble. En conséquence le lavage présentait des difficultés. Les expériences montrent que jusqu'ici une seule précipitation ne donne que des résultats approchés.

3. *Séparation par double précipitation au moyen de l'hyposulfite de sodium.* — Il a paru logique de redissoudre le premier précipité dans l'acide chlorhydrique et de faire une deuxième précipitation par l'hyposulfite. Dans les filtrats réunis on a précipité par l'ammoniaque, après un lavage à fond on a dissous dans l'acide chlorhydrique, évaporé à sec, repris par quelques gouttes d'acide et de l'eau et précipité une seconde fois avec l'hyposulfite de sodium. Les trois essais qui suivent ont tous porté sur un mélange de 0,0443 de ThO^2 et de 0,2086 de CeO^2.

1° On a étendu à 150 centimètres cubes la liqueur neutre, ajouté deux gouttes d'acide chlorhydrique et l'on a précipité à l'ébullition avec 2 grammes d'hyposulfite de sodium.

Le précipité I a été dissous sur le filtre avec l'acide chlorhydrique et a donné :

- Le résidu sur le filtre était de 0,0013 gr. ThO^2.
- On a dissous une seconde fois et précipité avec l'hyposulfite
  - Le précipité II était de 0,0405 ThO^2 (pur).
  - Le filtrat II a été réuni au filtrat I, précipité par l'ammoniaque, dissous dans l'acide chlorhydrique et précipité avec l'hyposulfite.
    - Le précipité III était 0,0023 gr. ThO^2, contenant environ 0,2 mg de CeO^2.
    - Le filtrat III précipité par l'ammoniaque a donné 0,2084 gr. de CeO^2.

Le filtrat I

(1) *Zeits f. anal. Chem.* XXXV, 543 et XXXVI, 676.

En réunissant le précipité sur le filtre 0,0013 gr. aux précipités II et III on trouve 0,0441 gr. ThO^2 et 0,2084 de CeO^2 alors qu'on a employé 0,0443 ThO^2 et 0,2086 de CeO^2.

2° Comme on vient de le voir, le précipité formé par l'hyposulfite ne se laisse pas complètement dissoudre sur le filtre. Il est plus avantageux d'étaler le filtre sur une plaque de verre, de chasser le précipité avec de l'eau chaude dans une capsule de porcelaine et de rincer le filtre avec de l'acide chlorhydrique chaud et de l'eau. On ne constate plus alors de précipité adhérent au filtre. Le traitement par l'ammoniaque a été fait comme tout à l'heure et l'on a eu :

Précipité II.	0,0385 gr. ThO^2	On était parti de
Précipité III	0,0051 »	0,0443 gr. ThO^2 et 0,2086 gr. CeO^2
Total.	0,0436 gr. ThO^2	
plus	0,2077 » CeO^2	

3° On a trouvé

Précipité II.	0,0393 gr. ThO^2	On avait pris
Précipité III	0,0041 »	0,0443 gr. ThO^2 et 0,2086 gr. CeO^2
Total.	0,0434 gr. ThO^2	
plus	0,0443 » CeO^2	

Par suite d'une mauvaise filtration les précipités II et III ne sont pas absolument concordants. Le résultat final est pourtant satisfaisant et on peut en attendre que la séparation ainsi conduite pour des quantités de cérium et de thorium dans des rapports différents pourra donner des résultats semblables.

On peut redouter qu'après l'évaporation la reprise par l'acide et l'eau ne laisse un dépôt de sel basique. Un autre inconvénient de la méthode réside dans la difficulté de la filtration et dans l'impossibilité, par suite de la présence de soufre en quantité abondante, de reconnaître des traces d'oxyde de thorium. Mais le principal inconvénient consiste dans la délicatesse du procédé qui pour un seul dosage de thorium nécessite au moins trois précipitations par l'hyposulfite et une par l'ammoniaque. Des recherches ultérieures sur la détermination quantitative du thorium étaient donc justifiées.

C. Séparation du Thorium par l'eau oxygénée

Cette réaction, signalée d'abord par Lecoq de Boisbaudran et Clève, a été mise à profit par Wyrouboff et Verneuil pour la purification des sels de thorium. C'est à ces derniers que nous devons les quelques publications concernant l'emploi de ce réactif dans l'analyse (1). Les auteurs ont remarqué des difficultés imprévues, amenées principalement par ce fait que le peroxyde de thorium se réduit en poussière quand on le grille et ne dissout pas sans perte dans les acides, quelles que soient les précautions prises, par suite de son décrépitement.

L'analyse du sable des monazites s'effectue avec de faibles précipités de thorium et ceux-ci se dissolvent d'après nos observations, quand après les avoir chassés avec de l'eau dans une capsule, on les maintient à froid au contact avec de l'acide chlorhydrique et de l'acide azotique. La dissolution est plus rapide à chaud mais elle a lieu dans les deux cas sans dégagement appréciable de gaz. Avec un acide étendu on ne remarque rien de semblable, probablement parce que l'oxygène qui est en petite quantité reste dissous dans la liqueur. Wyrouboff et Verneuil décrivent le peroxyde de thorium comme étant extraordinairement gélatineux et ils jugent bon de le dissoudre dans l'acide chlorhydrique additionné d'iodure d'ammonium et de reprécipiter l'oxyde de thorium avec de l'ammoniaque. Dans nos expériences avec le peroxyde d'hydrogène (2) nous avons employé au début une addition d'un sel ammoniacal, chlorure d'ammonium ou azotate (ce dont d'après Wyrouboff et Verneuil on devait s'abstenir) et nous en avons tirés les avantages suivants : la précipitation a lieu beaucoup plus vite et avec une formation d'un précipité spongieux et floconneux, qui se déposait après un peu d'agitation, se filtrait sans fatigue et se lavait facilement. Comme on le montrera plus tard ce précipité se laisse calciner directement et peser.

1. *Précipitation du thorium par le peroxyde d'hydrogène.* — A 20 centimètres cubes de solution neutre d'azotate de thorium (contenant 0,0443 gr. ThO^2) on a ajouté une dissolution de sel ammoniac, on a étendu à 100 centimètres cubes et l'on a précipité à chaud (environ 60°) avec 10 centimètres de peroxyde d'hydrogène. Après filtration on a étalé le filtre sur une plaque de verre, chassé le précipité dans une capsule de porcelaine et l'on a arrosé plusieurs fois le filtre avec de l'acide chlorhydrique étendu de deux volumes d'eau. Aussitôt la dissolution effectuée on a précipité avec l'ammoniaque et calciné le précipité dans un creuset de platine.

Essais	Trouvé (grammes)	Volume du liquide en centimètres cubes	Quantité de matière employée
1	0,0441	100	0,0443
2	0,0443	100	0,0443
3	0,0440	150	0,0443
4	0,0443	200	0,0443

(1) Pour les recherches suivantes on s'est servi d'eau oxygénée, exempte de matières fixes ; c'est-à-dire d'un produit distillé. Le produit commercial que j'avais à ma disposition était très étendu. En même temps qu'on l'a purifié on l'a soumis à une concentration. Pour cela on l'a concentré dans un ballon à fractionnement jusqu'au quart de son volume en opérant dans le vide.

On avait alors un produit encore étendu contenant 2,3 à 2,5 % qui s'est montré très convenable à nos recherches analytiques.

On a cherché alors à calciner directement le peroxyde de thorium. Un essai fait sur un précipité chauffé encore humide dans un creuset de platine, a amené son éclatement en une fine poussière. On roula alors le précipité séché dans le filtre et on le calcina tantôt sur une spirale de fil de platine, tantôt dans un creuset de platine. En opérant ainsi on arriva à des résultats complètement identiques au précédent. Il était clair que, dans les recherches ultérieures, il fallait laisser de côté ce mode opératoire si simple.

Pour les séparations suivantes on fit encore usage d'une dissolution déjà citée d'azotate de cérium ammoniacale d'une teneur déterminée. Au début les résultats ne furent pas très favorables par suite de l'action du peroxyde d'hydrogène sur les solutions cériques.

On obtint de meilleurs résultats après que l'on eût réduit la solution cérique.

2. *Séparation du thorium et du cérium par simple précipitation par le peroxyde d'hydrogène.* — On chauffa 25 centimètres cubes de solution (0,2086 gr. CeO^2) avec quelques centimètres cubes de peroxyde d'hydrogène jusqu'à ce que la solution fût devenue incolore on ajouta alors une quantité mesurée de solution d'azotate de thorium (0,0443 gr. ThO^2) on étendit avec de l'eau et du sel ammoniac à 100 centimètres cubes et on précipita avec 10 à 15 centimètres cubes de peroxyde d'hydrogène. Dans le filtrat le cérium fut précipité par l'acide oxalique.

Essais	Matière employée		Trouvé		Remarques
	ThO^2 (grammes)	CeO^2 (grammes)	ThO^2 (grammes)	CeO^2 (grammes)	
1	0,0443	0,2086	0,0448 *	0,2078	* Avec environ 1 milligr. CeO^2
2	—	—	0,0452 **	0,2080	** Avec environ 1 milligr. CeO^2
3	—	—	0,0450	0,2075	
4	—	—	0,0450	0,2077	

Les expériences suivantes portèrent sur un mélange d'azotate de thorium et de sulfate de cérium et conduisirent à des résultats un peu différents quoique l'on ait opéré d'une manière identique.

Essais	Matière employée		Trouvé	
	ThO^2 (grammes)	CeO^2 (grammes)	ThO^2 (grammes)	CeO^2 (grammes)
1	0,0545	0,1099	0,0561	0,1077
2	—	—	0,0568	0,1080
3	—	0,2198	0,0560	0,2170
4	—	—	—	—

3. *Séparation par double précipitation.* — On s'est servi encore ici des liqueurs employées dans les trois dernières expériences (des solutions d'azotate de thorium et de sulfate de cérium). La première précipitation de peroxyde de thorium fut redissoute au moyen d'acide azotique, puis, après évaporation complète jusqu'à siccité, on reprit par l'eau et recommença la précipitation par le peroxyde d'hydrogène. Dans chacun des deux filtrats le cérium a été précipité par l'acide oxalique.

Essais	Matière employée		Trouvé			
				CeO^2 (grammes)		
	ThO^2 (grammes)	CeO^2 (grammes)	ThO^2 (grammes)	Total	Filtrat 1	Filtrat 2
1	0,0540	0,1099	0,0544	0,1094	0,1075	0,0019
2	0,0546	0,1099	0,0548	0,1098	0,1080	0,0018
3	0,1092	0,1099	0,1090	—	—	0,0027
4	0,1092	0,1099	0,1088	0,1101	0,1075	0,0026

Par précipitation répétée d'une solution neutre on a obtenu en moyenne des résultats satisfaisants ; par contre les expériences entreprises toutes les fois qu'il y avait du cérium à l'état de sulfates ont donné des quantités élevées de cérium dans la première précipitation. La cause doit en être à la transformation par le peroxyde d'hydrogène d'un peu de sulfate céreux en sulfate cérique difficilement soluble. On en conclut à éviter la présence d'acide sulfurique dans la séparation au moyen de l'eau oxygénée et à n'introduire dans la solution que de l'acide azotique. Les tentatives suivantes ont rapport à une précipitation effectuée en solution azotique.

4. *Précipitation du thorium avec le peroxyde d'hydrogène dans une solution azotique.* — La précipitation a été faite dans les quatres expériences avec 50 centimètres cubes de liqueur entre 60 et 80°.

Essais	ThO^2 Introduit	ThO^2 Trouvé	Acide azotique libre 1 : 10 en c. c.
1.	0,0546	0,0546	1
2.	—	0,0545	1
3.	—	0,0534	2
4.	—	0,0534	2

Cette précipitation est quantitative seulement dans le cas où la solution est neutre ou à peine acide (1 centimètre cube d'acide azotique à 1 : 10 dans 50 centimètres cubes de liqueur).

5. *Précipitation du thorium en présence de lanthane et du cérium.* — Ces séparations ont été faites sur un mélange d'azotates de thorium, cérium et lanthane où seule la teneur en thorium était bien connue. Comme comparaison on a essayé aussi la méthode à l'hyposulfite de sodium.

A. Méthode au peroxyde d'hydrogène. — Le mélange neutre des azotates a reçu une addition d'azotate d'ammonium et a été étendu à 100 centimètres cubes, on le précipitait à 60-80° avec 20 centimètres cubes de peroxyde d'hydrogène.

Essais	Matière employée en grammes			ThO^2 trouvé		Rapport de ThO^2 à CeO^2	Observations
	ThO^2	CeO^2	La^2O^3	Précipitation simple	Précipitation double		
1	0,1470	0,13	0,2	0,1467 *	—	1 : 1	* Traces de CeO^2.
2	0,1470	0,13	0,2	0,1467 **	—		** Un peu moins de 0,5 mg de CeO^2.
3	0,0735	0,13	—	0,0745	—		
4	0,0735	0,13	0,2	—	0,0733 ***	1 : 2	*** Couleur blanc pur.
5	0,0735	0,13	0,2	—	0,0736 ***		
6	0,0735	0,3	0,2	0,0747	—	1 : 4	

B. Méthode a l'hyposulfite.— Dans les premiers essais le précipité a été porté directement à la balance, dans les autres déterminations on a répété la précipitation en suivant le mode indiqué plus haut.

Essais	Nombre de précipitations 1	2	3	Total trouvé
1	0,0695	—	—	0,0695
2	0,0695	—	—	0,0695
3	—	0,0565	0,0159	0,0724
4	—	0,0686	0,0039	0,0725
5	—	0,0681	0,0046	0,0727

Quoique les expériences faites jusqu'ici aient montré la supériorité de la méthode au peroxyde d'hydrogène, nous avons trouvé bon d'essayer la méthode à un mélange complet des terres rares qui entrent dans la composition de la monazite, d'après l'analyse

6. *Détermination du thorium en présence de toutes les terres du groupe cérique.* — Pour ces essais on s'est servi d'une solution obtenue en partant d'un sable monazité. Environ 20 grammes de sable de monazite finement pulvérisé ont été traités par l'acide sulfurique, on a redissous dans l'eau, traité par l'acide sulfhydrique et chauffé longtemps pour amener la précipitation des oxydes d'étain et de titane. Dans le filtrat on a précipité les terres rares à l'état d'oxalates, puis on a transformé ces sels en azotates par digestion avec de l'acide azotique fumant et après avoir évaporé complètement à sec on a repris par de l'eau et étendu à 300 centimètres cubes. On a employé 20 centimètres cubes de cette solution pour la détermination du thorium avec l'eau oxygénée, l'hyposulfite de sodium et la méthode de Glaser.

A. Procédé a l'eau oxygénée. — On a étendu 20 centimètres cubes de la solution neutre précédente à 100 centimètres cubes par addition d'eau et d'une solution d'azotate d'ammonium, et l'on a précipité après avoir chauffé à 60-80°, avec 20 centimètres cubes de peroxyde d'hydrogène à 2,3 %.

Le précipité jaune clair, dont la coloration était due à des traces de peroxyde de cérium, fut filtré après dépôt, lavé avec de l'eau chaude contenant de l'azotate d'ammonium et calciné, encore humide, dans un creuset de porcelaine.

Essais	1 Précipitation	2 Précipitations
1	0,0336 gr. ThO^2 avec 0,2-0,3 mg CeO^2	—
2	0,0335 ThO^2	—
3	—	0,0333 gr. ThO^2 pur

Dans la troisième expérience on dissolvait le précipité de peroxyde de thorium dans l'acide azotique et l'on précipitait une deuxième fois après évaporation et redissolution dans l'eau.

Avec l'ammoniaque on précipitait les terres dans le filtrat, on dissolvait le précipité dans l'acide azotique et l'on traitait la liqueur, neutralisée autant que possible par évaporation, par le peroxyde d'hydrogène : il n'y avait plus de précipitation. Le thorium était par conséquent quantitativement éliminé. Ultérieurement les expériences ont montré que l'oxyde de thorium précipité une fois était d'une pureté très satisfaisante, ce qui fut constaté par des déterminations de thorium faites plus tard.

B. Procédé a l'hyposulfite. — On a étendu à 150 centimètres cubes 20 centimètres cubes de solution, on y a ajouté une goutte d'acide chlorhydrique et l'on a précipité à chaud par l'hyposulfite de sodium. Les déterminations ont été effectuées soit en opérant une seule précipitation, soit en suivant le procédé indiqué précédemment :

Essais	Précipitations 1	Précipitations 2	Précipitations 3	Trouvé
1	0,0311	—	—	—
2	0,0291 (mal filtré)	—	—	—
3	—	0,0291	0,0036	0,0327
4	—	0,0299	0,0030	0,0329

Cette méthode s'est montrée, avec une seule précipitation, comme tout-à-fait insuffisante et, en renouvelant la précipitation, elle a donné encore des résultats trop faibles, ce qui avait été déjà montré par de précédentes données d'expériences.

C. Procédé de Glaser. — On a étendu 20 centimètres cubes à 100 centimètres cubes, puis chauffé jusqu'à l'ébullition et précipité avec un mélange chaud de 50 centimètres cubes d'une solution d'oxalate d'ammonium et 5 centimètres cubes d'acétate d'ammonium à 1 : 10 ; on a laissé reposer une nuit et l'on a filtré. Dans le filtrat on a séparé le thorium par l'ammoniaque suivant les prescriptions de Glaser. On a trouvé dans deux expériences 0,0235 gr. et 0,0228 gr. de ThO^2.

Ceci permet de vérifier la justesse de l'assertion de Drossbach, disant que les résultats publiés par Glaser devaient être de 3 à 5 $^0/_0$ trop faibles.

Le travail précédent a montré que nous possédions dans le peroxyde d'hydrogène un réactif commode, très propre à la détermination de l'oxyde de thorium dans les sables monazités. *La méthode au peroxyde d'hydrogène donne, sous la forme où nous l'avons présentée par une seule précipitation, un résultat au moins aussi satisfaisant que celui qu'on obtient avec l'hyposulfite de sodium en opérant péniblement quatre précipitations successives.* La présence du cérium dans l'oxyde de thorium est toujours manifestée par un coloration plus ou moins jaune ; on peut facilement, par voie colorimétrique, déterminer la quantité de ce corps.

D. Détermination du thorium dans les sables monazités. —

Au point où nous en étions, il y avait d'abord à examiner quelques-uns des résultats de Glaser. Ces données étaient relatives aux deux méthodes suivantes :

1. *Précipitation des terres rares par l'oxalate d'ammonium en présence d'acide phosphorique.* — Dans la monazite les terres rares sont toujours à l'état de phosphates. Par le traitement du sable monazité par l'acide sulfurique on obtient une solution qui renferme par suite une quantité d'acide phosphorique libre équivalente aux terres rares.

Glaser précipite par 50 centimètres cubes d'une solution d'oxalate d'ammonium la solution obtenue en chauffant 1 gramme de sable monazité avec de l'acide sulfurique jusqu'à la vaporisation de ce dernier, puis fondant avec du pyrosulfate, après avoir neutralisé la plus grande partie de l'acide. Par ce moyen les terres rares sont précipitées, le zirconium, le glucinium et l'acide phosphorique restent dans la solution. Dans un travail ultérieur (1) il fait remarquer que du thorium peut échapper à la précipitation et que l'on doit éviter de mettre un excès d'oxalate d'ammonium supérieur à la quantité nécessaire pour dissoudre le zircon. Comme Glaser dans une nouvelle analyse trouva que cette proposition n'était pas confirmée, il crut que la précipitation complète de l'oxyde de thorium était attribuable à une action catalytique d'une terre du groupe cérique, mais il fit la remarque expresse que cette terre ne pouvait être l'oxyde de cérium. Dans le paragraphe A il a été démontré qu'une semblable action sans doute s'est manifestée avec l'oxyde de cérium, pour la précédente question celle-ci ne vient pas en considération. Glaser ne remarqua pas que les phosphates des terres de la monazite n'étaient maintenus en solution que par un passable excès d'acide minéral libre. C'est cet acide libre qui empêche la dissolution de l'oxalate de thorium dans l'oxalate d'ammonium en excès notable, car on sait que l'oxalate de thorium dissous dans l'oxalate d'ammonium est précipité assez bien et complètement par les acides minéraux, l'acide oxalique et l'acide phosphorique. Cette quantité d'acide libre nécessaire pour maintenir en solution les terres en présence de la quantité d'acide phosphorique équivalente a été d'ailleurs assez bien déterminée dans un cas spécial à propos d'essais sur la précipitation fractionnée des terres de la monazite. Une solution neutre contenant 0,0546 gr. ThO^2 et 0,0956 gr. CeO^2 fut additionnée d'un excès connu d'acide azotique et d'une quantité également connue de phosphate de sodium (à peu près équivalente à la quantité de thorium et de cérium), et enfin neutralisée avec de l'ammoniaque étendue d'un titre connu.

(1) *Zeits. f. analyt. Ch.*, 1897, 213.

Teneur en AzO^3H libre c. c. de 1/5 N	Solutions de phosphate de thorium	Solutions de phosphate de cérium
400	Pas de précipitation	Pas de précipitation
246	Précipitation incomplète	» »
164	» »	» »
100,5	» complète	» »
60,5	» »	» »
42,0	» »	» »
35,3	» »	Précipitation incomplète

Afin de maintenir en solution les 0,0546 gr. d'oxyde de thorium à l'état de phosphate il était nécessaire d'au moins 200 centimètres cubes d'acide azotique $\frac{N}{5}$, pendant que pour le phosphate de cérium 40 centimètres cubes suffisaient déjà.

On entreprit également une détermination quantitative avec un mélange contenant 0,0735 gr. ThO^2, 0,1099 CeO^2 et 0,2 gr. La^2O^3. Les quantités indiquées, se rapportant à des azotates, furent mêlées à de l'acide sulfurique en quantité suffisante et à du sel de phosphore en quantité presque équivalente ; on neutralisa avec soin jusqu'à apparition d'un faible trouble que l'on fit disparaître par quelques gouttes d'acide sulfurique. On précipita alors peu à peu par l'oxalate d'ammonium : la précipitation était complète après addition de 75 centimètres cubes d'une solution saturée à froid. Après dépôt pendant une nuit on filtra sans laver l'oxalate (afin d'avoir un filtrat clair) et l'on précipita la liqueur filtrée avec du peroxyde d'hydrogène et de l'ammoniaque. D'après la méthode colorimétrique le précipité renfermait entre 2 et 3 milligrammes de CeO^2. Après filtration et calcination on obtint un poids de 0,0091 d'oxydes. Ceux-ci fondus avec du pyrosulfate, transformés en azotates neutres et redissous furent traités par le peroxyde d'hydrogène pour rechercher l'oxyde de thorium : il n'y eu aucune précipitation. Dans le filtrat de la précipitation par l'oxalate d'ammonium il y avait, par suite de la présence de l'acide phosphorique : ThO^2.... CeO^2 environ 0,0025 gr. et La^2O^3 environ 0,0065 gr.

La précipitation par l'oxalate paraît donc se produire de la manière la plus avantageuse pour le thorium faiblement basique.

2. *Transformation des oxalates en azotates.* — Lorsque les opérations relatives à la précipitation par l'oxalate eurent montré qu'elles ne pouvaient amener aucune perte en oxyde de thorium, on dut trouver encore un procédé permettant de transformer rapidement et sans perte les oxalates des terres rares en azotates. Comme l'ont montré Meyer et Marckwald (1) cette transformation peut s'effectuer par traitement de ces corps par de l'acide azotique concentré. Ils introduisaient peu à peu les oxalates dans de l'acide azotique de densité 1,4 et chauffaient le tout, après addition d'acide fumant jusqu'à cessation de dégagement de gaz. Dans nos recherches nous avons vu que la décomposition des oxalates (en particulier de l'oxalate de thorium) ne s'opérait que difficilement avec de l'acide de 1,4 de densité, tandis qu'en employant de l'acide fumant la réaction s'opérait déjà au bain-marie sans être accompagnée d'un dégagement gazeux trop rapide. On réussit bien en opérant comme nous l'indiquons ci dessous :

On chasse les oxalates avec le moins d'eau possible dans une capsule de porcelaine, on lave le filtre avec de l'acide azotique concentré et chaud et de l'eau, puis l'on évapore presque à sec On ajoute alors quelques centimètres cubes d'acide azotique pur et concentré fumant (environ 20 centimètres cubes) et, après avoir couvert la capsule d'un verre de montre, on porte au bain-marie. Au bout de peu de temps la réaction commence. Une fois le dégagement gazeux terminé on lave avec soin le verre de montre et les parois de la capsule et on évapore à sec. Afin d'éliminer complètement l'acide azotique libre, on évapore une seconde fois après reprise par l'eau et l'on filtre alors pour séparer des impuretés apportées par le peroxyde d'hydrogène. Les deux procédés se combinent très bien ensemble, comme on le voit. En introduisant dans l'analyse des sables monazités la transformation des oxalates en azotates et le traitement par l'eau oxygénée on peut éviter toutes les opérations intermédiaires (calcination des oxalates, traitement par l'acide sulfurique) et simplifier d'une manière importante la détermination du thorium.

La marche à suivre pour la détermination du thorium découle d'elle-même de ce que nous venons de dire.

En suivant la méthode de Glaser (traitement par l'acide sulfurique concentré, évaporation avec l'acide fluorhydrique, fusion au pyrosulfate) 1 gramme de sable des monazites, finement pulvérisé et tamisé, a été dissous en laissant un résidu de 0,0815 gr., soit 8,15 %. Après la séparation de faibles traces d'étain et de titane par l'hydrogène sulfuré on a filtré et l'on a précipité à l'ébullition par assez d'oxalate d'ammonium pour qu'une nouvelle addition de ce sel ne produise plus de précipitation. La filtration a été effectuée après repos d'une nuit puis l'on a transformé les oxalates en azotates comme nous l'avons indiqué. Une simple précipitation par l'eau oxygénée de la liqueur ainsi obtenue, liqueur renfermant 1 centimètre cube d'acide azotique libre (1 : 10) a donné dans deux analyses :

1. 0,0459 gr. ThO^2. . . . . 4,59 %
2. 0,0463 » » . . . . 4,63 %

Dans les deux cas il y avait entraînement de 0,2 à 0,3 milligr. de CeO^2.

(1) Meyer et Markwald, *Ch. C.*, 1900, 1229.

La méthode donnée finalement par Glaser pour la détermination du thorium peut être condensée dans les deux opérations suivantes :

1° Traiter à chaud jusqu'à évaporation par l'acide sulfurique ; 2° traitement du résidu filtré par le pyrosulfate.

De cette sorte on a eu un résidu de 0,1107 gr. (11,07 %) qui, en même temps que de l'acide phosphorique, contenait encore des terres rares mais surtout principalement des acides silicique et tantalique. Une fusion avec le pyrosulfate et le fluorure de sodium suffit comme le montrent les chiffres suivants.

Du sable monazité, 0,5 gr., a été fondu avec 0,5 gr. de fluorure de sodium et 10 grammes de pyrosulfate de potassium ; après lavage à l'eau et à l'acide chlorhydrique on a eu un résultat de :

1re Expérience	7,36 %
2e »	6,84 »
3e »	7,18 »

Ce procédé a été proposé par J. Brakes (1) pour la désagrégation des minerais de fer.

3. *Méthode rapide de détermination du thorium dans les sables monazités.*

On mélange intimement dans un creuset de platine 0,5 gr. de sable des monazites tamisé avec 0,5 gr. de fluorure de sodium et l'on ajoute 10 grammes de pyrosulfate de potassium; le tout protégé par le couvercle du creuset a été amené doucement à fusion tranquille. Le meilleur mode opératoire consiste à placer le creuset de platine dans un creuset de porcelaine, en le maintenant par un anneau d'asbeste. Quand les gaz ont cessé de se dégager on élève la température en donnant toute la flamme pendant 15 minutes pour calciner légèrement; on met ensuite le résidu de la fusion au bain-marie avec de l'eau et de l'acide chlorhydrique pour le dissoudre. On filtre, après avoir laissé déposer, on chauffe une seconde fois le résidu avec de l'acide chlorhydrique concentré, on étend et filtre à nouveau. Dans le filtrat l'acide libre est neutralisé par l'ammoniaque presque complètement (il ne faut pas aller trop loin, car on obtient un précipité persistant difficilement soluble) et l'on porte à l'ébullition après avoir ajouté 3-5 grammes d'oxalate d'ammonium en cristaux, on agite. Les oxalates se déposent en donnant un précipité à gros grains. On vérifie alors si une addition ultérieure d'oxalate en dissolution ne précipite plus. Après dépôt pendant une nuit on filtre et on continue la détermination du thorium comme nous l'avons indiquée. Ce procédé nous amène à des résultats que nous donnons :

1re Détermination	0,0236 gr. ThO^2	4,72 %
2e »	0,0229 » »	4,58 »
3e »	0,0229 » »	4,50 »

Les trois déterminations précédentes donnent une teneur moyenne de 4,60 % d'oxyde de thorium, cette valeur coïncide suffisamment avec les nombres donnés précédemment 4,59 et 4,63 obtenus par la méthode ordinaire.

Séparation du plomb et du manganèse par l'électrolyse

Par **M. A. F. Linn**

American Chemical Journal, XXIX, 82

Les propriétés chimiques du manganèse ressemblent beaucoup à celles du fer, mais en électrolyse il se conduit surtout comme le plomb. Neumann (2) a décrit une méthode pour la séparation du plomb et du manganèse par le courant en présence de 20 % d'acide azotique libre à une température de 60 à 70°. La densité du courant était de 1,5 à 2 ampères et la force électromotrice de 2 5 à 2,7 volts. La méthode ne donne que des résultats approximativement exacts, quand on s'en sert de la manière qui est décrite, et à condition que la quantité de manganèse ne dépasse pas 0,03 gr. pour 150 centimètres cubes d'électrolyte. Si la quantité de manganèse dépasse 0,03 gr. ou si le dépôt se fait trop longtemps le peroxyde de plomb qui se dépose n'est plus exempt de l'autre métal. Dans une précédente publication (3) j'ai montré que le plomb peut être complètement déposé d'une solution de son phosphate dans un excès d'acide phosphorique. La ressemblance du plomb et du manganèse à laquelle nous avons fait allusion plus haut me conduisit à essayer le courant sur une solution de manganèse dans les mêmes conditions. Aucun dépôt ne fut obtenu même après une action prolongée du courant. La solution toutefois acquit la couleur rose habituellement produite dans les solutions acides de manganèse mentionnée par Neumann (4) et aussi par Smith (5). Cette différente manière de se conduire vis à vis du courant me suggéra une méthode de séparation. Les essais préliminaires montrèrent que le plomb se déposait complètement sur la cathode à l'état de métal mais aussi qu'il entraînait une petite quantité de manganèse. Des recherches ultérieures ont montré que dans des conditions différentes la séparation complète est possible. La méthode est analogue à celle employée quand le plomb est seul. A une quantité bien définie de manganèse à l'état d'azotate en solution on ajoute du phosphate de sodium ordinaire en quantité un peu plus que suffisante pour une précipitation complète. Les phosphates sont

(1) Brakes, *Ch. C.*, 1901, 76.
(2) *Chem Zeitung*, 1896. n° 39, 20.
(3) *J. Chem. Ann. Soc.*, XXIV, 435.
(4) *Méthodes électrolytiques d'analyse.*
(5) *Ann. Chem. Journ.*, 208.

alors dissous dans un excès d'une solution d'acide phosphorique pur de 1,70 et la solution est traitée par un courant d'intensité connue. Le dépôt de plomb est rapidement lavé avec de l'eau froide, distillée et fraîchement bouillie, puis de l'éther et de l'alcool absolu, séché à 100-110° et pesé. La quantité de plomb et de manganèse ne devra pas dépasser 0,1 gr. chaque, pour 130 centimètres cubes d'électrolyte. Le temps nécessaire pour ce dépôt est de 16 à 17 heures. On peut diminuer ce temps en augmentant la densité du courant, mais dans ce cas le dépôt est spongieux et semble devenir rapidement soluble dans l'eau de lavage. Si le plomb dépasse 0,1 gr. on peut arriver à trouver sur la cathode à certains endroits des plages de plomb cristallisé en longues aiguilles. Tous les résultats indiqués plus haut ont été obtenus à la température ordinaire. L'application de la chaleur (60-70°) retarde au lieu d'accélérer le dépôt du plomb. Dans chaque expérience faite une petite quantité d'hydrate de peroxyde de manganèse s'est formée sur l'anode. Dans la plupart des cas la couleur de ce dépôt était brune mais dans quelques cas elle avait une couleur de cuivre rouge.

Détermination électrolytique du bismuth et sa séparation des autres métaux

Par **Alfred Lewis Kammerer**

(*Journ. of. the. Amer Chem. Soc.*, 1903, XXV, 83)

En déterminant le bismuth par les méthodes gravimétriques habituelles, l'analyste se trouve en présence de nombreuses difficultés. Ces inconvénients ont conduit l'auteur à chercher la détermination de ce métal par voie électrolytique.

Une bibliographie fut faite et toutes les méthodes proposées pour le dosage électrolytique du bismuth furent examinées. On remarqua que de nombreux essais ont été faits pour doser le bismuth électrolytiquement. En 1840 Cozzi a séparé le bismuth d'autres métaux. Nickels en 1862 et trois ans plus tard Luckow décrivent des méthodes pour sa recherche qualitative en présence d'autres métaux. En 1880 Ludwig Schlucht a publié une importante série de recherches sur la manière dont il se comporte en analyse. A partir de cette période des méthodes pour sa détermination quantitative commencent à se faire jour, Luckow, Smith et Classen étant les premiers à travailler dans ce sens. Les méthodes proposées sont nombreuses et diverses (1).

Le métal a été extrait de solutions sulfuriques ou phosphoriques. Des électrolytes mélangés contenant des pyrophosphates alcalins, des carbonates et oxalates ont été employés. Voitmann recommande que le bismuth soit déposé avec du mercure à l'état d'amalgame. Plus récemment Karl Wimmenauer modifia la vieille méthode à l'acide nitrique en introduisant de la glycérine et en employant une anode tournante.

Aucune des méthodes proposées ne peut être considérée comme entièrement exempte d'objections. De fait le dosage du bismuth électrolytiquement est tellement douteux que Classen ne croit même pas utile d'en décrire même une méthode dans la dernière édition de son volume « *L'analyse par électrolyse* ». A l'article bismuth il indique simplement que jusqu'à présent il a été impossible de précipiter le bismuth quantitativement à l'état métallique compact.

Le manque de succès doit être attribué à deux causes principales : 1° la non obtention d'un dépôt métallique dense ; 2° la formation à l'anode d'un peroxyde de bismuth. Les très rares méthodes dans lesquelles on prétend avoir tourné cette difficulté introduisent d'autres conditions tout à fait peu désirables, l'introduction de très petites quantités de métal, l'emploi de dispositifs inusités et compliqués et de solutions difficiles à obtenir ou qui ne se prêtent pas à la séparation du bismuth des autres métaux. Aucune de ces méthodes n'offre d'avantages sur la méthode analytique ordinaire. Ce fut dans l'espoir de tourner ces difficultés et de limiter les incertitudes ennuyeuses qui accompagnent une détermination électrolytique du bismuth par une quelconque des méthodes décrites plus haut que les présentes recherches ont été entreprises.

Appareils. — L'appareil employé fut celui que l'on utilise habituellement en analyse. On se servit de capsule en platine de la forme ordinaire ayant une surface de cathode de 100 centimètres carrés quand elles contiennent 100 centimètres cubes de liquide. Les unes étaient polies à l'intérieur, les autres étaient dépolies au sable. De plus grandes capsules ayant une capacité de 250 centimètres cubes et une surface de cathode de 250 centimètres carrés furent également employées.

Les anodes étaient de deux modèles : des spirales plates ordinaires faisant deux tours en fil de platine solide ayant une surface d'anode de 4,5 centimètres carrés et des anodes formant panier ayant 60 centimètres carrés de surface. Ces dernières ont la même forme que la capsule de platine et sont perforées d'un nombre de trous suffisant pour laisser circuler l'électrolyte librement.

Des électrodes en toile de platine furent aussi essayées elles étaient de la forme de cylindre droit de 5 centimètres de haut et de 5 centimètres de circonférence, l'anode entourant la cathode et chacun

---

(1) Luckow, *Zeits. analyt. Chem.* XIX, 16. — Classen et V. Reiss, *Ber.* XIV, 1622. — Thomas and Smith, *Am. Chem. Journ.*, 4. — Moore, *Ch. News*, LIII, 209. — Smith and Knerr, *Am Chem. Journ.*, VIII, 206. — Schlucht, *Zeits. analyt. Chem.*, XXII, 492. — Eliasberg, *Ber.*, XIX, 326. — Brandt, *Zeits. analyt. Chem*, XXVIII, 596. — Vortmann, *Ber*, XXIV, 2749. — Rüdorf, *Zeits. f. ang. Chem.*, 1892, 199. — Smith and Salter, *Zeits. f. anorg. Chem.*, III, 418. — Smith et Moyer, *Journ. of Chem. Am. Soc.*, XV, 28, XV, 101. — Kollock, *Journ. of Am. Chem. Soc.*, 1899. — Wimmenauer, *Zeits. anorg. Chem*, XXVII, 1.

ayant une surface d'électrode de 10 centimètres carrés. Elles étaient immergées dans un becherglas de 300 centimètres cubes de capacité.

Les avantages offerts par les électrodes en treillis sont qu'un courant de densité uniforme est obtenu sur toute la surface et par conséquent un dépôt égal, ensuite que le dépôt entoure complètement les fils et par suite ne peut ni s'écailler ni s'en aller facilement, enfin que de plus forts courants peuvent être employés, ce qui réduit le temps du dépôt (1).

Le courant employé dans ces recherches provenait d'accumulateurs.

Le chauffage de l'électrolyte était obtenu au moyen d'une petite flamme de bec de Bunsen ; une feuille d'amiante placée à 1/4 d'inche au-dessous de la capsule la garantissait de l'action directe de la flamme du bec.

Pendant l'électrolyse les capsules furent maintenues couvertes avec des verres percés de deux trous, dont l'un laissait passer le thermomètre et l'autre le conducteur de l'anode, ce qui permettait de suivre attentivement la température pendant le dépôt.

Solution. — L'acide sulfurique, de toutes les solutions employables, paraît le plus avantageux. Déjà en 1863 Thomas et Smith (2) et en 1886 Smith et Knerr (3) travaillèrent avec beaucoup de succès en se servant de cet électrolyte, mais comme ceci était antérieur à l'emploi de méthodes précises pour la mesure de l'intensité et du voltage dans les travaux électrolytiques, leurs conditions d'expérience ne sont pas suffisamment indiquées. Dans ces expériences ils se limitèrent à l'emploi de petites quantités de métal ce qui est regrettable car ils augmentaient l'erreur.

Ayant choisi l'acide sulfurique, l'obtention du sulfate de bismuth attira l'attention. La grande insolubilité du sel et sa tendance à former des sulfates insolubles basiques furent des difficultés presque insurmontables qui firent abandonner la solution de sulfate simple. Deux déterminations furent faites toutefois. Une petite quantité pesée d'oxyde de bismuth fut dissoute dans quelques centimètres cubes d'acide nitrique et puis évaporé avec de l'acide sulfurique concentré jusqu'à apparition de fumées. Alors on dilue avec de l'eau et on électrolyse.

Dans toutes les déterminations suivantes un volume déterminé d'une solution de bismuth dissous dans l'acide nitrique et titrée fût employé. On prenait 20 grammes (approximativement) de sous nitrate de bismuth et on les dissolvait dans 100 centimètres cubes d'acide nitrique de D = 1,42, cette solution était diluée dans un litre d'eau. La teneur était déterminée en évaporant à sec 20 centimètres cubes et en calcinant jusqu'à transformation en Bi^2O^3 que l'on pesait. Il y aura dans 10 centimètres cubes d'une semblable solution de 0,10 à 0,15 gr. de bismuth et 1 centimètre cube d'acide nitrique.

Partie expérimentale

Des volumes déterminés de la solution titrée de bismuth furent électrolysés en présence d'acide sulfurique libre et de sulfate alcalin le tout dilué à 150 centimètres cubes.

L'effet produit par l'acide sulfurique fut étudié, ainsi que l'influence des différents sulfates alcalins en quantité variable. En outre l'action des variations de température, des surfaces de cathode, des intensités de courant, de la dilution, de la forme des électrodes tout cela fut examiné attentivement. La quantité d'acide nitrique amène des variations et son effet fut noté.

Après avoir fait un certain nombre d'expériences en faisant varier la quantité d'acide sulfurique, on trouva que 2 centimètres cubes d'acide de D = 1,84 donnaient les meilleurs résultats. Quand on ajoute plus d'acide sulfurique on voit que cela il a une influence dissolvante sur le bismuth déposé et empêche la déposition des dernières traces du métal.

La présence d'un sulfate alcalin dans la solution fut trouvée essentielle pour obtenir un bon dépôt. En présence de l'acide sulfurique seul le métal ne se dépose pas en bonne forme et complètement. Les sulfates de sodium, potassium et ammonium furent essayés ; des trois, le sulfate de potassium donna le meilleur résultat, 1 gramme étant la quantité la plus favorable. Toutefois le sulfate de sodium peut donner de bons résultats. En présence du sulfate d'ammonium le bismuth se dépose d'une façon magnifique mais il y a une tendance à un dépôt de suroxyde sur l'anode. En réalité il s'en sépare très peu, mais la plus petite quantité est suffisante pour être considérée comme mauvaise : l'usage du sulfate d'ammonium n'est donc pas à recommander. De plus grandes quantités d'acide nitrique que celle introduite avec la solution titrée de bismuth furent trouvées défectueuses, elles amenaient le détachement du métal et son noircissement.

On découvrit que la température a une influence considérable sur le caractère du dépôt. A froid il est impossible de précipiter le bismuth sous forme compacte métallique, d'un autre côté quand on va jusqu'à 170° l'électrolyte exerce une action dissolvante sur le bismuth déposé rendant ainsi difficile la décomposition complète du métal. Un autre défaut amené par une température trop élevée est la formation de bulles gazeuses au fond des capsules. Le bismuth qui se dépose est en masses spongieuses, noires et peu adhérentes, qui se détachent facilement et sont perdues dans le lavage du dépôt. Si on remarque des bulles il est utile de les détacher en frappant avec le doigt sur la capsule.

Une température de 45 à 50° fut trouvée la plus favorable. Les cathodes à surface dépolie sont les moins avantageuses, le bismuth se déposant mieux sur les capsules polies.

Dans tous les dépôts on trouva absolument nécessaire d'employer un courant peu intense, surtout durant la première partie du dépôt, pendant le dépôt de la majeure partie du métal. Si un courant dépassant beaucoup 0,03 ampère était employé au début le bismuth se déposait invariablement sans adhérence et noir. L'expérience a montré qu'un courant de 0,02 à 0,05 ampère suivant la forme des élec-

(1) Cl. Winkler, *Ber.*, XXXII, 2192 et *Zeits. analyt. Ch.*, XXXIX, 517.
(2) *Am. Chem. Journ.* V, 114.
(3) *Loc. cit.*, VIII, 206.

trodes est celui qui convient, le voltage allant de 1,8 à 2 volts. Vers la fin du dépôt quand la plus grande quantité du métal est déposée, le courant peut être augmenté jusqu'à 0,10-0,15 ampères pour faire déposer les dernières traces de bismuth.

Les tables suivantes contiennent les résultats obtenus avec les différents électrolytes, après avoir choisi pour chacune les meilleures conditions expérimentales déterminées par des essais préalables.

La plus grande partie des dépôts obtenus dans ces déterminations étaient très métalliques comme apparence, de couleur gris d'acier ayant habituellement la teinte rosée si caractéristique du bismuth. Souvent le métal déposé était complètement cristallin.

Ce qui suit est un rapide exposé des conditions les plus favorables.

De 0,10 à 0,15 gr. de métal dissous dans 1 centimètre cube d'acide nitrique de D = 1,42.
2 centimètres cubes d'acide sulfurique de D = 1,84.
1 gramme de sulfate de potassium.
150 centimètres cubes de solution totale.
Durée de 8 à 9 heures.
Température 45-50°.
N. D_{100} = 0,02 amp. Voltage, 1,8.

Durant la dernière heure il faut augmenter l'intensité du courant à 0,15 ampères pour avoir les dernières traces. Quand on emploie des électrodes en treillis il faut employer un courant de 0,04 ampère [1].

La chaleur est absolument essentielle pour obtenir un dépôt métallique léger; si toutefois l'électrolyse est conduite pendant 2 1/2 h. à 3 heures à 45°, temps pendant lequel la plus grande partie du métal se sera déposée, on peut en toute sécurité la laisser continuer toute la nuit à froid. Cette manière de procéder peut dans certains cas être plus commode que de faire marcher l'électrolyse 8 heures pendant le jour à 45°.

La fin de l'électrolyse est indiquée en faisant monter le niveau du liquide dans la capsule ou en essayant quelques gouttes de la solution avec le sulfhydrate d'ammoniaque.

Quand tout le métal a été précipité le dépôt est lavé sans interrompre le courant, ceci est fait en siphonant le liquide acide et en le remplaçant au fur et à mesure par de l'eau distillée chaude. Quand le liquide de la capsule est complètement exempt d'acide, on vide la capsule et le dépôt est lavé à l'eau chaude et égoutté. On rince alors à l'alcool absolu pour enlever les dernières traces d'eau, puis à l'éther, finalement on chauffe légèrement au-dessus d'une petite flamme jusqu'à évaporation de l'éther; on met à l'exsiccateur, laisse refroidir et pèse.

Dans un grand nombre de cas on a remarqué que l'alcool a une tendance à soulever un peu du métal déposé et à l'enlever ce qui occasionne une perte. On remédie à cela en substituant à l'alcool un mélange de 2 parties d'éther et 1 p. d'alcool. Le traitement avec ce mélange est suivi d'un lavage à l'éther anhydre.

Quand on n'emploie aucun agent déshydratant et que le dépôt est séché à l'air en chauffant légèrement il se produit une oxydation du bismuth donnant un poids trop élevé.

Le liquide devra être maintenu à un niveau constant pendant toute l'électrolyse. Si le niveau est dépassé une bordure noire de dépôt de bismuth mal adhérent se forme autour de la capsule. Avec des disques de verre fermant bien il ne se produit pas d'évaporation ce qui supprime l'addition d'eau pendant l'électrolyse.

Si les conditions indiquées plus haut sont bien remplies on peut obtenir une bonne détermination.

Le problème de la détermination électrolytique du bismuth ayant été résolu d'une manière satisfaisante, notre attention s'est portée sur la séparation des autres métaux par le même procédé.

Séparations

Bismuth et Zinc — Ces métaux peuvent être séparés facilement et avec précision de la solution sulfurique. Le bismuth se dépose avec un bel aspect et exempt de zinc.

A 10 centimètres cubes d'une solution nitrique de bismuth contenant 0,15 grammes de bismuth et 1 centimètre cube d'acide nitrique de D = 1,42 on ajouta 2 centimètres cubes d'acide sulfurique de D = 1,84, 0.6 grammes de sultate de potassium et une quantité de sulfate de zinc équivalent à 0,15 grammes. La liqueur fut étendue d'eau à 150 centimètres cubes et électrolysée à 0,02 ampère sous 2 volts et chauffée à 50°. Le dépôt fut complet en 8 heures.

Les mêmes précautions que précédemment furent naturellement suivies dans le traitement du dépôt. Le tableau suivant contient les résultats d'expériences.

Bismuth		Zinc (grammes)	Acide sulfurique (c. c.)	Sulfate de potasse (grammes)	Volume du liquide	Temps (heures)	N. D_{100}	Voltage
Introduit (grammes)	Trouvé (grammes)						Ampères	Volts
0,1434	0,1433	0,1684	2	0,6	150	8 1/2	0,025	2
0,1434	0,1430	0,1529	2	0,5	150	8	0,020	2
0,1424	0,1428	0,1640	2	0,5	150	8 1/2	0,025	2

(1) L'auteur a indiqué dans son mémoire, sous forme de tableaux que nous ne reproduisons pas, les résultats obtenus dans ses expériences. Leur conclusion est renfermée dans les conditions qu'il conseille de réaliser.

Dans tous ces essais la température fut de 50°, dans les essais 1 et 3 on se servit d'anodes en formes de panier et de spirale dans l'essai 2.

Bismuth et Cadmium. — La séparation du bismuth et du cadmium peut se faire avec précision. Les conditions à observer sont très semblables à celles qui concernent la séparation du bismuth et du zinc. Une certaine quantité d'oxyde de cadmium correspondante, 0,13 grammes, fut dissoute dans 2 centimètres cubes d'acide sulfurique de D = 1,84 ; on ajouta à cette solution 10 centimètres cubes de la solution de bismuth contenant 0,15 grammes de bismuth et 1 centimètre cube d'acide nitrique concentré, 1 gramme de sulfate de potasse et on étendit à 100 centimètres cubes. On peut employer le sulfate de cadmium ou le nitrate au lieu d'oxyde. La solution fut électrolysée à 50° avec un courant de 0,025 ampère et 2 volts.

Dans toutes les déterminations données dans le tableau qui suit, le bismuth était bien déposé et exempt de cadmium. On prit un même poids de bismuth 0,1395 grammes, de cadmium 0,15 grammes, de sulfate de potasse 1 gramme et 2 centimètres cubes d'acide sulfurique dans tous ces essais. L'électrolyse dura 8 heures avec 2 volts.

Bismuth trouvé (grammes)	Volume de la solution c. c.	Température	N. D_{100}	Nature des anodes
0,1390	150	50°	0,025	Panier.
0,1400	150	50°	0,03	Spirale.
0,1400	150	45°	0,035	Spirale.
0,1396	150	45°	0,030	Panier
0,1398	200	45°	0,035	Toile métallique.

Bismuth et Chrome. — Le sel de chrome employé fut l'alun de chrome. Sa présence semble exercer une influence excellente sur le caractère du dépôt. Il est intéressant de remarquer que pendant l'électrolyse le chrome s'oxyde et passe à l'état d'acide chromique, la couleur changeant du vert au jaune. En essayant la solution on peut déceler la présence d'une grande quantité de chromate, surtout dans le cas où l'on se sert d'électrode en toile métallique. L'électrolyse fut conduite ainsi : à une solution renfermant 0,15 gramme de métal on ajoute 0,5 gramme de sulfate de potasse, 2 centimètres cubes d'acide sulfurique de D = 1,84 et une quantité d'alun de chrôme correspondant à 0,15 grammes de chrome. On étend à 150 centimètres cubes et l'on électrolyse avec 0,025 ampères et 2 volts la température étant maintenue à 50°. Le bismuth fût trouvé exempt de chrôme.

Bismuth trouvé (grammes)	Volume du liquide c. c.	Temps (heures)	N. D_{100}	Nature des anodes
0,1430	200	9	0,03	Toile métallique.
0,1428	150	9	0,025	Panier.
0,1434	200	8 1/2	0,025	Toile métallique.
0,1428	150	8 1/2	0,02	Panier.
0,1430	150	8 1/2	0,02	Spirale.
0,1429	130	9	0,025	Spirale.

Bismuth et Nickel. — On a opéré sensiblement comme précédemment en prenant un poids de sulfate de nickel correspondant à 0,15 de métal. puis on ajoute du sulfate de potasse 0,5 grammes, de l'acide sulfurique et l'on dilue à 150 centimètres cubes, en électrolysant à chaud. Le bismuth était déposé exempt de nickel ; l'opération durait 9 heures.

Bismuth trouvé (grammes)	Volume c. c.	Température	N. D_{100}	Nature des anodes
0,1431	150	40°	0,025	Spirale.
0,1430	150	40°	0,025	Panier.
0,1434	200	45°	0,030	Toile métallique.

Bismuth et Cobalt. — Les conditions sont identiques à celles données dans le cas du bismuth et du nickel. Le dépôt est exempt de cobalt. On part toujours de 0,1434 grammes de Bi.

Bismuth trouvé (grammes)	Volume c. c.	Temps (heures)	N. D_{100}	Forme de l'anode
0,1429	150	8 3/4	0,025	Panier.
0,1435	150	8 1/2	0,025	Spirale.
0,1430	200	8 1/2	0,030	Toile métallique.

Bismuth et Manganèse. — La méthode marche sans difficulté avec le manganèse. Au lieu de 2 centimètres cubes on ajouta 3 centimètres cubes d'acide sulfurique.

Tout d'abord la solution prend un aspect rouge foncé par suite de l'oxydation du manganèse à l'état de permanganate. Au bout d'une heure ou deux la liqueur se décolore. Une quantité considérable d'hydrate manganique se dépose sur l'anode sans entraîner de bismuth.

Bismuth Pris (grammes)	Bismuth Trouvé (grammes)	Temps	Température	N. D_{100}	Voltage	Nature des anodes
0,1434	0,1438	23 heures	45°	0,025	1,9	Spirale
0,1434	0,1430	9 »	45°	0,025	2	Spirale
0,1134	0,1435	9 »	45°	0,025	2	Panier
0,1395	0,1391	9 »	45°	0,025	2	Toile métallique

Bismuth et Uranium. — On a augmenté la dose de sulfate de potasse jusqu'à 1 gramme. On a pris 0,1395 de bismuth en opérant à 45° avec 0,1000 d'uranium.

Bismuth trouvé	Volume du liquide	Temps	N. D_{100}	Voltage	Nature des anodes
0,1394	150 c. c.	»	0,025	2,1	Spirale.
0,1395	150 »	8 heures	0,030	2,0	Panier.
0,1399	200 »	8 »	0,040	2,0	Toile métallique.

Bismuth et Fer. — Le dépôt du bismuth dans une solution renfermant du fer est accompagné de grandes difficultés. On a essayé les sels ferreux et les sels ferriques. Le sel de fer présent dans la solution semble exercer une action empêchant le bismuth de se déposer. Ceci est surtout vrai en présence d'un sel ferrique. Cette tendance du bismuth à être tenu en solution est encore plus marquée quand à côté du sel ferrique à l'état d'alun il y a de l'alun de chrome Quand on est placé dans ce cas, un courant même de 0,10 ampères ne produira même pas la plus légère précipitation. On avait pensé qu'on pourrait tirer parti de cette manière de se comporter du bismuth pour les séparations, on espérait que ce métal serait retenu par les aluns de fer et de chrôme et que les métaux tels que le cuivre, le mercure et l'argent se déposeraient de la solution. Cet espoir n'a pas été réalisé. Aussitôt que l'on introduit un autre métal les conditions changent et le métal et le bismuth sont précipités ensemble. Toutefois des dépôts d'argent furent obtenus avec très peu de bismuth déposé en même temps. D'autres recherches pourraient conduire à des résultats intéressants et très utiles.

Les meilleures conditions trouvées sont les suivantes : à la solution de bismuth on ajoute 2 centimètres cubes d'acide sulfurique de D = 1,84, 0,5 de sulfate de potasse et une quantité de sulfate ferreux ou de sulfate ferrique ammoniacal correspondant à 0,15 grammes de fer. Avec un sel ferreux il faut 0,03 ampères et avec un sel ferrique 0,05 ampères.

Dans plusieurs cas on opéra en présence de nitrate d'urée mais cette addition ne présente aucun avantage, on peut en dire autant du sulfate de manganèse.

Bismuth pris (grammes)	Bismuth trouvé (grammes)	Sulfate de potasse (grammes)	Volume du liquide c. c.	Temps (heures)	Température	N. D_{100}	Voltage	Nature des anodes
0,1434	0,1431	0,6	150	7 1/2	45°	0,03	2,0	Spirale.
—	0,1435	0,5	150	24	45°	0,03	2,0	Spirale
—	0,1430	0,5	150	24	45°	0,03	1,7	Panier.
0,1395	0,1394	0,2	150	8	45°	0,035	2,0	Panier.
—	0,1400	0,2	150	8	50°	0,035	2,0	Spirale.
—	0,1393	0,2	200	8	45°	0,050	2,0	Toile métallique.
0,1434	0,1429	0,5	150	8 1/2	50°	0,025	1,5	Spirale.
0,1395	0,1397	0,5	150	9	45°	0,07	2,0	Spirale.
—	0,1395	0,1	150	9	45°	0,06	2,0	Spirale.
—	0,1394	0,1	200	8	45°	0,06	2,0	Toile métallique.
—	0,1395	0,5	150	8	45°	0,035	2,0	Spirale.

Les six premiers essais furent faits avec du sulfate ferreux, les autres avec du sulfate de fer et d'ammonium.

Méthodes de dosage de l'or dans les solutions de cyanure de potassium

Par **T. Lane Carter**

(*The Engineering and Mining Journal*, 647, 1902)

Il existe actuellement un assez grand nombre de méthodes de dosage de l'or dans les solutions de cyanure de potassium ; mais il est difficile d'en trouver plus d'une ou deux dans la même publication.

Le présent article sera donc un utile résumé des différentes méthodes mises en œuvre pour analyser quantitativement l'or dissous dans les solutions de cyanure.

On n'a pas décrit toutes les méthodes connues mais ce qui suit suffira pour tous les cas ou les cyanures sont employés comme solvants.

1° La méthode la plus usitée est celle mise en œuvre dans le Witwatersrand. Les solutions riches à quelques grains d'or par tonne prises à l'extracteur même exigent d'ordinaire 1 000 centimètres cubes pour un essai ; dans d'autres cas 100 centimètres cubes suffisent. La solution versée dans un récipient plat en fer émaillé est mise à évaporer. On ajoute une petite quantité de litharge puis on fait bouillir doucement jusqu'à siccité. Le résidu est raclé, puis mélangé avec du carbonate de soude, du borax et du tartre brut et enfin versé dans un creuset que l'on chauffe dans un fourneau.

Au bout de 20 minutes la fusion est complète. Une petite pièce d'argent est martelée avec le bouton de plomb, puis on passe à la coupellation qui donne la teneur en or de la solution sur laquelle on a opéré ;

2° Pour 500 centimètres cubes de la solution versée dans une capsule à évaporer sous une hotte munie d'un bon tirage on ajoute de l'acide nitrique jusqu'à réaction acide ; on porte à l'ébullition pendant 15 minutes puis on ajoute 0,5 gr. d'argent dissous dans l'acide nitrique. On filtre et on fond le précipité plus le filtre en papier avec de la litharge, du flux et on coupelle.

3° On prend 1 000 centimètres cubes ou 500 centimètres cubes de la solution, on ajoute un excès de sulfate de cuivre, on acidifie avec de l'acide nitrique, sulfurique ou chlorhydrique. On filtre et le précipité est fondu dans un creuset avec de la litharge et coupellé.

Les méthodes (2) et (3) sont décrites par A. F. Crosse dans *the Journal of chemical and metallurgical Society South Africa. May*, 1902 ;

4° Pour doser l'or et l'argent dans une solution on prend 1 000 à 500 centimètres cubes de cette dernière et l'on précipite d'abord l'argent par le sulfure de sodium.

On sépare le précipité par filtration, on le sèche et on l'enveloppe dans une feuille de plomb et on coupelle.

La solution claire contenant l'or est traitée par le chlorure de zinc qui précipite l'or que l'on sèche et mélange avec du plomb granulé, puis enfin on coupelle ;

5° On prépare une solution aqueuse de chlorure de mercure (100 grains à une once) dans un flacon bouché à l'émeri.

D'autre part on prend 8 à 10 onces de la solution aurifère que l'on mesure très exactement. On y verse, à l'aide d'une burette, la solution de chlorure de mercure jusqu'à ce qu'une goutte ne produise plus de trouble. On filtre. Le précipité est lavé, séché puis mélangé avec les fondants du n° 1. On passe au creuset, puis le bouton est coupellé.

Le métal précieux est pesé puis on procède au départ. Les tables servent à calculer la proportion d'or.

6° On mesure très exactement 8 à 10 onces de la solution à titrer. On y ajoute 20 gouttes d'une solution de bichromate puis une solution de nitrate d'argent concentrée jusqu'à ce que la couleur rouge du bichromate d'argent apparaissent, ce qui indique la disparition de tous les cyanures solubles et la précipitation de l'or et de l'argent à l'état de cyanure double.

On ajoute 100 grammes de poudre de zinc et on agite le tout.

Puis on additionne avec de l'acide sulfurique de manière à dissoudre tout le zinc. Lorsque le dégagement d'hydrogène a cessé, on filtre, lave et sèche le précipité que l'on enveloppe dans une feuille de plomb. On fond et on coupelle. Enfin on dissout l'argent par l'acide nitrique, on pèse le résidu et on calcule le pourcentage en or.

Les opérations 5 et 6 sont décrites dans les *Practical cyanide opérations* de Gaze.

Aucune de ces méthodes décrites n'est parfaite.

La raison qui a rendu si populaire la méthode n° 1 sur le Rand est due à la division du travail qu'elle comporte.

Par exemple l'essayeur d'une mine a un assistant blanc et un ou deux aides cafres.

L'assistant où l'un des cafres met la solution sur le feu de très bonne heure le matin. Lorsque l'essayeur arrive au bureau il trouve la première partie de l'essai terminée et le résidu prêt à être mélangé aux fondants ; il n'y a donc aucune perte de temps.

Supposons maintenant que l'essayeur n'ait pas d'assistant ; s'il veut employer la même méthode il serait nécessaire qu'il vint au bureau à 5 heures du matin par une froide température. Dans ce cas j'ai lieu de croire qu'il chercherait à mettre en pratique une autre méthode d'analyse.

A défaut d'assistant les méthodes 2 et 3 sont préférables. La méthode 3 deviendra populaire sur le Rand mais ne supplantera pas la méthode n° 1.

Dans ce pays la méthode par scorification est bien moins employée qu'en Amérique. Il est possible néanmoins qu'à cause de la pauvreté de la matière on arrive à en faire un plus fréquent usage.

C'est par routine, je pense, que les essayeurs du Rand préfèrent fondre les résidus des solutions de cyanures dans des creusets avec de la litharge plutôt que de scorifier avec du plomb granulé.

Sur l'analyse des pyrites et sur la détermination de l'acide sulfurique en général

Par **M. G. Lunge.**

(*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1902, p. 73)

Dans une courte notice parue dans le *Moniteur Scientifique* d'octobre 1901, p. 635, M. R. Auzenat prétend améliorer sur deux points la méthode d'analyse des pyrites que j'ai indiquée et qui est généralement adoptée dans l'industrie. Il veut d'abord qu'on ajoute du chlorure de sodium lorsqu'on chasse l'acide nitrique, après dissolution de la pyrite, afin d'éviter que l'acide sulfurique se volatilise lorsqu'on chauffe à 120°. Il est certain que cette addition est inutile ; un chimiste un peu exercé ne fait pas cette opération au bain-marie, il chauffe simplement sur un carton d'amiante. Il faut seulement avoir soin d'enlever le récipient lorsque la coloration brune vire au jaune ; ordinairement ce changement de teinte se produit d'abord contre les parois et ensuite seulement au milieu. Dans ces conditions, il ne se produit aucune perte en acide sulfurique et l'on obtient ainsi des résultats tout aussi exacts qu'en ajoutant du chlorure de sodium, l'expérience l'a prouvé.

Il n'est pas, du reste, nécessaire de chauffer au-dessus de 100° ; s'il restait un peu d'acide silicique en dissolution, il serait précipité, en même temps que le fer, lorsqu'on traite la solution par l'ammoniaque, et ne fausserait pas le dosage d'acide sulfurique. A 100° il n'y a aucun départ d'acide sulfurique (à 120° non plus).

M. Auzenat trouve, en outre, que c'est à tort que je prescris de filtrer le précipité de sulfate de baryte 1/2 heure après sa précipitation ; il estime qu'il faut en tous cas attendre 6 heures, sans cela le filtratum se trouble toujours ultérieurement. J'oppose à cette affirmation une expérience plusieurs milliers de fois répétée, plusieurs centaines de fois par moi-même et beaucoup plus encore par mes élèves et mes assistants. Sans exception, on a conservé jusqu'au lendemain le filtratum du sulfate de baryte et il ne s'est jamais produit de précipitation ultérieure, à moins qu'on n'ait employé de mauvais papier à filtrer. Dans ces cas exceptionnels, en répétant l'expérience avec de bon papier, on a évité toute précipitation subséquente.

Mais, pour éclaircir ce point une fois pour toutes, j'ai fait effectuer les expériences suivantes :

On a fait une solution à 5 % de sulfate de soude pur et l'on en a pris chaque fois 20 centimètres cubes pour l'analyse. Pour éliminer les erreurs dues à l'inexactitude des pipettes, on a pesé chaque fois, traité simultanément deux prises ; on les a également diluées, acidifiées, fait bouillir et précipitées par une solution chaude de chlorure de baryum. Un des précipités a été filtré au bout d'une demi-heure (A), l'autre au bout de 24 heures (B). Le lavage, la dessiccation et la calcination ont été faits de la même façon. Les expériences ont été faites sous mes yeux par M. C. Offerhaus.

SÉRIE I

	A	B
Solution employée (grammes)	20,9163	20,9274
$BaSO^4$ trouvé (grammes)	1,8279	1,8301
Na^2SO^4 trouvé (grammes)	1,1132	1,1145
Titre de la solution %	5,3220	5,3250

SÉRIE II

	A	B
Solution employée (grammes)	20,9636	20,9780
$BaSO^4$ trouvé (grammes)	1,8638	1,8640
Na^2SO^4 trouvé (grammes)	1,1350	1,1352
Titre de la solution %	5,4140	5,4120

En outre, j'ai fait faire par M. Soller deux analyses d'un même échantillon de pyrite pulvérisée, exactement de la même façon toutes deux, mais l'une (A) en filtrant le sulfate de baryte au bout d'une demi-heure, l'autre (B) au bout de 24 heures. On a trouvé

A	B
38,79 % S	38,81 % S

Je pense que personne ne pourra mettre en doute qu'il soit utile, suivant la vieille méthode préconisée par M. Auzenat, d'attendre six heures pour filtrer le précipité. Dans son nouveau traité d'analyse, Treadwell indique, lui aussi, qu'on peut filtrer la solution chaude dès que le précipité s'est déposé. Il ajoute que s'il y a très peu de sulfate de baryte, il vaut mieux laisser le précipité reposer pendant 12 heures, mais ce n'est pas le cas pour les pyrites. Cette remarque provient de l'observation qu'on a faite de sursaturation de solution par les corps dits « insolubles » et en réalité seulement très peu solubles. Mais cela ne se présente pas lorsqu'il existe une forte proportion du composé à l'état solide, celui-ci agit alors comme un précipitant.

VARIA

Nouvelles considérations CONTRE la théorie électromagnétique de la lumière

Par **M. G. Quesneville**

Avant-propos

« Un vide parfait oppose au passage de l'électricité une résistance presque insurmontable. »

Maxwell (1).

Que l'électricité et le magnétisme soient dus ou non aux mouvements de l'éther, on ne rencontre ni électricité ni magnétisme en l'absence de matière pondérable.

Donc dans l'éther du vide on ne peut substituer, comme l'ont fait Maxwell et Hertz, une force électrique ou une force magnétique à la force élastique des fondateurs de la théorie ondulatoire de la lumière.

Dans le vide il ne peut exister de courants oscillants ayant ou non même période que les vibrations de l'éther.

Ces quelques lignes indiquent suffisamment ce que nous voulons démontrer dans cette étude.

Au moment où la découverte de Hertz, d'ondes électriques se propageant avec une vitesse du même ordre de grandeur que celle de la lumière semblait rendre un témoignage éclatant à la théorie électromagnétique de la lumière de Maxwell, qui assimile les vibrations de l'éther à des oscillations électromagnétiques périodiques, nous voulons montrer que la théorie de la lumière restera ce que les fondateurs de l'élasticité optique l'ont faite, un phénomène purement mécanique régi par les lois ordinaires de l'élasticité. La seule modification qu'il conviendra d'apporter à l'ancienne théorie sera d'introduire dans certains problèmes comme Newton l'avait fait, l'attraction à distance, mais comme nous l'avons indiqué, sur les molécules vibrantes (2) et cette force nouvelle n'aura aucun rapport avec les forces électrique et magnétique de Maxwell.

Nous avons reproduit en exergue une phrase typique du savant anglais qui pour nous est la condamnation même de toute sa théorie. Comment concevoir en effet que les vibrations de l'éther du vide engendrent des courants oscillants ayant les propriétés attractives de ces derniers, si cet éther offre un *obstacle insurmontable* au passage de l'électricité, c'est-à-dire aux phénomènes électriques quels qu'ils soient ?

Constater qu'un milieu est un *isolant* pour certains phénomènes, c'est par cela même conclure que ce milieu ne peut donner naissance à ceux-ci. Si l'on avait prouvé que l'éther offrait un obstacle insurmontable à la propagation de la lumière ou de la chaleur rayonnante, aurait-on jamais songé à dire que les vibrations de l'éther engendraient la lumière ou la chaleur rayonnante ? Or, Maxwell reconnait que l'éther du vide offre un obstacle insurmontable au passage de l'électricité et cependant il admet *dans le vide* une force électrique qu'il substitue à la force élastique des auteurs.

« La force électrique perpendiculaire au plan de polarisation correspond à la vitesse de la molécule d'éther (vibration perpendiculaire au plan de polarisation. Interprétation de Fresnel) (3). »

(1) *Traité élémentaire d'électricité.* Traduction Richard, p. 148, Librairie Gauthiers-Villars.

(2) *Théorie nouvelle de la dispersion*, Librairie A. Hermann. — *Théorie nouvelle de la polarisation rotatoire*, Librairie A. Hermann.

(3) Poincaré. — *Théorie mathématique de la lumière*, p. 26.

Nous admettrons aussi que les phénomènes électriques et magnétiques sont dus à des mouvements de l'éther, mais en introduisant cette restriction. Ces mouvements de l'éther auront toujours lieu *avec frottement contre de la matière pondérable préexistante.* Pour différencier les mouvements de l'éther qui engendrent la lumière et la chaleur de ceux de l'électricité, nous donnerons la figure suivante dans laquelle les cercles blancs représenteront des masses éthérées et les cercles noirs des masses pondérables (*fig.* 1).

On sait que les molécules d'éther se repoussent entre elles ○←— —→○ alors qu'au contraire une molécule d'éther et de matière pondérable s'attirent ●—→ ←—○, c'est ce que l'on voit dans la théorie de l'élasticité optique. Or, l'attraction est d'autant plus énergique que la molécule d'éther est plus rapprochée d'une molécule pondérable.

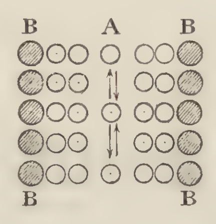


Fig. 1.

Si la vibration éthérée se produit dans la colonne A comme dans la figure ci-contre on peut admettre que quoique soumise à l'attraction des colonnes B. B, cette vibration ne modifie pas la position des molécules pondérables. Par suite dans le vide, comme dans les corps, à la densité près de l'éther, les vibrations seront de même nature et engendreront des phénomènes *lumineux ou calorifiques.* Admettons, au contraire, comme nous l'indique l'expérience des courants thermo-électriques, que ceux-ci soient dus à des vibrations de l'éther, évidemment ces vibrations seront celles des couches d'éther en contact direct avec la matière pondérable et *consécutives* à une modification de celle-ci par la chaleur.

La figure suivante le montre (*fig.* 2).

B

B

Fig. 2.

Par suite de l'attraction énergique, les molécules *pondérables* n'ont pu s'écarter sans entraîner les molécules d'éther en contact et celles-ci ne sauraient se déplacer sans qu'il en résultât un véritable frottement, le *frottement ayant toujours lieu* quand une molécule *m* se déplace ↓ devant une barre B (*fig.* 3) en même temps qu'elle est comprimée contre cette barre par une force perpendiculaire, l'attraction. On voit donc qu'il y aura une différence fondamentale entre les vibrations de l'éther en A engendrant la *lumière* ou la chaleur rayonnante et les vibrations de l'éther en B, véritable origine, grâce au frottement contre la matière pondérable, de l'*électricité.*

B

m

Fig. 3.

Par suite, il sera impossible de parler d'électricité et de magnétisme sans faire intervenir la matière pondérable d'un côté, les molécules éthérées de l'autre. En Optique, l'éther intervient par sa densité dans le vide, et porte le nom d'éther fictif dans les corps transparents avec une autre densité, seule modification que l'on introduit.

N'a-t-on pas la preuve de ce frottement que nous admettons, par cela seul que la molécule *m* (*fig.* 3) engendrant l'électricité, se meut *moins rapidement* que la molécule d'éther en A produisant de la lumière, comme Hertz a bien été obligé de le reconnaître. Les périodes de ses courants alternatifs étaient 10^5 fois plus longues que les périodes des vibrations de l'éther (1) engendrant la lumière.

En outre les périodes des courants alternatifs observés devaient être essentiellement variables avec les conditions expérimentales ; c'est ce que l'on a encore constaté, alors que les périodes de vibrations de l'éther pour une même lumière sont invariables. Ainsi pas de matière pondérable, pas d'électricité ni de magnétisme, ce qui, du reste, est conforme à l'expérimentation.

Et facile interprétation que l'éther du vide est un isolant quoique ayant pu donner naissance à de l'électricité en présence de matière pondérable.

En même temps, la théorie de la lumière, ayant été établie aussi bien dans le vide que dans les corps transparents, et les phénomènes électromagnétiques n'existant pas en l'absence de matière pondérable, d'après ce que nous venons de voir, la conséquence forcée est que les phénomènes lumineux ne seront nullement dus à des oscillations électromagnétiques périodiques, et que la théorie électromagnétique de la lumière de Maxwell, ne représentera nullement la réalité des faits. Hertz ne pourra donc être représenté comme ayant détrôné Fresnel. Et l'on continuera à enseigner l'Optique, comme Huyghens, Young, Cauchy, Neumann, l'ont fait.

C'est ce que nous voulons démontrer maintenant. Mais avant tout, nous devrons reprendre un certain nombre de phénomènes électriques, pour prouver en statique, par exemple, l'existence de la matière pondérable (air ionisé) *accompagnant toujours l'électricité,* comme en électrolyse, les deux électricités accompagnent les ions séparés et ont une relation si intime avec ces derniers que recueillis, ils leurs servent de mesure.

(1) Poincaré. — *Id., ibid.*, p. 20.

Sur la nature de l'électricité statique

Nous admettrons que l'électricité statique positive (+) et négative (—) est une des formes de l'éther en mouvement *polarisé circulairement,* soit de gauche à droite (+) soit de droite à gauche (—) : *m*, éther ; M, air ionisé (*fig.* 4).

Fig .4.

Mais ce qui différenciera les phénomènes produits par ces mouvements de l'éther de ceux qui constituent la lumière polarisée circulairement c'est que dans la lumière les mouvements ont lieu sans frottement contre la matière pondérable où ils se produisent comme en A (*fig.* 1). Dans l'électricité statique, ils seront intimement liés à l'air condensé, polymérisé, ionisé M, fixé à la surface des corps aussi énergiquement que les ions d'hydrogène et d'oxygène le sont à la cathode et à l'anode dans l'électrolyse. Lorsque l'on examine les électrodes de platine d'un voltamètre soumis à une seule pile Daniell, on reconnait que l'hydrogène ne se trouve pas sur la cathode sous la forme gazeuse ordinaire ; il adhère à la surface du platine si fermement qu'il est très difficile d'en enlever les dernières traces (1).

Nous admettrons de même que lorsque nous produisons de l'électricité par frottement et contact ou par influence il ne se produit pas purement et simplement de l'électricité comme on l'admet actuellement. Il se forme en même temps de l'air *ionisé, grâce auquel* l'électricité dans les corps bons conducteurs restera *adhérente* à leur surface, *même dans le vide.* Une ancienne expérience de C. Becquerel (2), qu'on a trouvé plus commode de passer sous silence dans les ouvrages modernes, nous permet de montrer de suite qu'il est inexact d'enseigner, comme on le fait aujourd'hui, que l'électricité est maintenue à la surface des corps par la pression extérieure de l'air sec jouant le rôle d'isolant, et que l'électricité est emprisonnée entre le corps conducteur et une couche d'air.

C. Becquerel avait chargé un électroscope à feuilles d'or dans l'air sec, puis fait le vide à 1 millimètre, et constaté que les feuilles d'or restaient écartées *aussi longtemps que dans l'air sec.*

De la Rive avait voulu admettre qu'une couche d'air sec *gazeux* restait quand même, mais on peut faire le vide absolu de manière à rendre impossible cette hypothèse. Il en résulte donc que le rôle de l'air gazeux comme isolant pour maintenir par pression le fluide électrique qui tend à s'échapper à la surface des corps bons conducteurs est en contradiction absolue avec l'expérience de C. Becquerel. Harris, Riess, Matteucci, reprirent l'expérience de C. Becquerel sous une autre forme et la conclusion est toujours la même. Ceci est encore conforme à ce fait que le vide absolu offre un obstacle insurmontable au passage de l'électricité (3), alors qu'une trace de gaz permet le passage de l'étincelle, ce qui montre qu'il ne peut y avoir de propagation électrique sans véhicule pondérable. Aussi le gaz intervient ici comme les ions d'hydrogène et d'oxygène lors du passage d'un courant dans un électrolyte, en premier lieu pour fixer l'électricité à la surface du conducteur et en second lieu pour permettre la diffusion dans le vide relatif avec des traces de gaz, qui le rend incapable de supporter la plus faible force électromotrice (4).

Il n'y a donc qu'une hypothèse plausible pour expliquer tous ces faits et en particulier la fixation de l'électricité à la surface des corps, c'est d'admettre l'ionisation de la couche d'air électrisée, ionisation qui donne à celle-ci la même adhérence que l'on rencontre entre un ion d'hydrogène et la cathode. Que cette couche d'air n'est plus gazeuse, par suite susceptible de disparaître dans le vide, mais polymérisée, comme l'hydrogène dans le palladium ou sur la cathode. Tout d'abord on peut comprendre en admettant cette polarisation circulaire que des molécules électriques *voisines* et de MÊME NOM puissent rester à côté les unes des autres et constituer une *couche électrique*, ce qu'il est impossible de comprendre avec des molécules voisines qui se repoussent, comme on l'admet aujourd'hui. On le voit encore mieux en représentant la molécule d'air ionisée et électrisée sous la forme d'un petit rectangle. Deux molécules voisines placées dans un *même plan* et *de même nom s'attirent*, alors qu'au contraire elles *se repoussent*, si avec un plan d'épreuve on est venu mettre l'une dans un plan *parallèle* à la première (*fig.* 5).

Or, la méthode du plan d'épreuve est en réalité celle que l'on rencontre dans les expériences pour prouver la répulsion des électricités de même nom.

Ainsi, en considérant l'électricité d'un certain nom comme un mouvement circulaire indéfini de l'éther autour d'une molécule d'air ionisé, on interprète facilement ce fait que l'électricité peut

(1) MAXWELL. — *Traité élémentaire d'électricité.* — Traduction Richard, p. 174, Gauthier-Villars.
(2) C. BECQUEREL. — *Traité de l'électricité et du magnétisme,* t. V, 2e partie, p. 55.
(3) MAXWELL. — *Id. ibid.*, p. 148. — (4) MAXWELL. — *Id. ibid.*, p. 149.

se répandre sur les corps à *la façon des fluides*, dont les molécules sont *nécessairement adhérentes entre elles*, et en même temps l'on vérifie les lois de la répulsion *dans deux plans parallèles* des électricités de même nom.

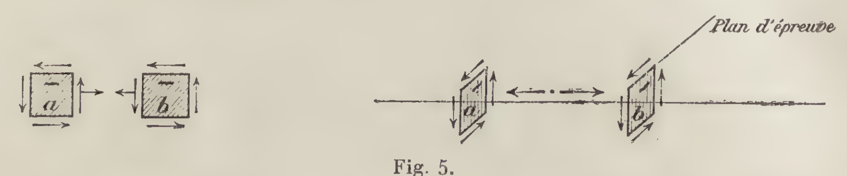


Fig. 5.

Mais, en outre, si l'électricité ne peut exister indépendamment de cet air ionisé, polymérisé, il est facile d'interpréter l'adhérence de l'électricité aux corps, même dans le vide, Ce sera la seule attraction moléculaire de l'air ionisé qui maintiendra l'adhérence comme la figure 6 le montre.

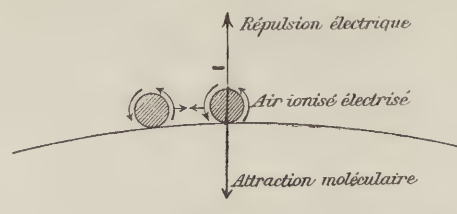


Fig. 6.

Sur les conducteurs, l'air ionisé et électrisé sera soumis à une force d'attraction qui maintiendra énergiquement ce corps à la surface et à la force de répulsion électrique ordinaire.

On explique donc ainsi l'expérience de C. Becquerel, que l'électricité se maintient aussi bien à la surface des corps dans le vide que dans l'air sec.

On explique en outre ce fait que même dans *l'air sec*, sur un conducteur bien isolé, l'électricité se perd assez rapidement.

Il est facile en effet de comprendre que l'air ionisé reprend au bout d'un certain temps, ses propriétés d'air gazeux, qui diffuse alors l'électricité dans l'atmosphère, la couche électrique n'étant plus soumise qu'à des forces de répulsion à la surface des conducteurs.

Il est, d'après cela inexact de dire avec Maxwell, ce qui est du reste en contradiction avec toutes les expériences « qu'il est probable qu'un corps électrisé conserverait indéfiniment sa charge si on pouvait le supporter sur un appui parfaitement isolant, de sorte qu'il ne pût perdre sa charge que par conduction dans l'air » [1].

Dans le vide presque absolu, l'expérience de C. Becquerel montre que la perte de la charge est la même que dans l'air, et la conduction y est relativement insignifiante. Par suite la perte de l'électricité ne peut s'interpréter qu'en admettant que l'air *ionisé* et électrisé adhérant énergiquement à la surface des corps, se transforme peu à peu, silencieusement, en air *gazeux* et se *diffuse en entraînant l'électricité*.

L'adhérence à la surface des corps est telle que dans la décharge électrique, il y a entrainement de particules solides *arrachées au corps*. Or, si la fixation de l'électricité à la surface des corps n'était due qu'à la résistance de l'air, comment expliquer cet arrachement d'un fluide maintenu par une force *externe* à la surface des corps.

L'arrachement s'explique au contraire par la transformation *brusque*, *instantanée* de l'air ionisé en air gazeux, l'adhérence de cet air ionisé aux conducteurs étant aussi énergique que celle des ions d'hydrogène aux électrodes. Et ce n'est que lorsque la transformation s'effectue que l'électricité, intimement unie à l'air, comme dans l'électrolyse elle l'est aux ions, s'échappe du conducteur sous forme d'étincelle. Et le bruit de la décharge s'interprète facilement.

Ainsi il est aussi impossible de comprendre l'électricité statique sans air ionisé, que de concevoir la formation et la propagation de l'électricité dans les électrolytes sans ions.

Mais l'étude de la couche électrique sur les conducteurs ellipsoïdaux aurait dû depuis longtemps faire admettre la présence d'air ionisé électrisé et non celle d'une couche électrique.

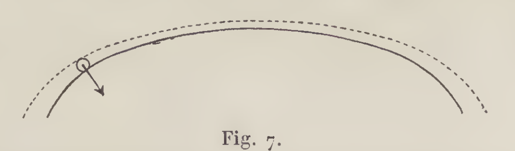


Fig. 7.

(1) Maxwell. — *Id.*, *ibid.*, p. 152.

La distribution de l'électricité fournie par le plan d'épreuve est représentée par la figure ci-contre sur un ellipsoïde (*fig.* 7).

Or cette distribution est celle d'un corps *pondérable* fluide soumis à l'*attraction* d'un ellipsoïde conformément à la loi newtonienne comme on l'enseigne en Mécanique, c'est-à-dire lorsque chaque molécule est soumise à une force résistante normale à la surface et dirigée vers *la partie centrale*.

Si le fluide eût été soumis à des forces répulsives seules, la distribution eût été la suivante (*fig.* 8)

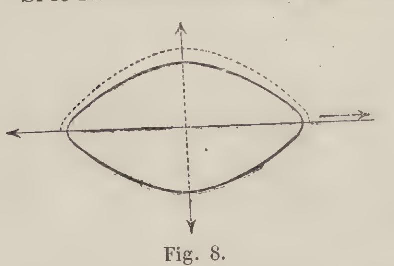


Fig. 8.

puisque la relation $\frac{mm'}{R^2}$ étant beaucoup plus grande suivant le petit axe que le grand axe et la pression atmosphérique la même tout autour, il ne pouvait en être autrement. La distribution donnée par la première figure est celle qui convient à un fluide dans lequel *la résultante* des forces est *attractive*. La dernière figure est celle qui convient à un fluide quand la résultante des forces est *répulsive*.

L'expérience étant en faveur de la première figure, et C. Becquerel ayant implicitement démontré que l'air n'intervenait pas comme isolant pour maintenir le fluide électrique à la surface des corps, il en résulte que la seule hypothèse plausible en électricité statique est celle que nous avons donnée et que l'on peut formuler en disant :

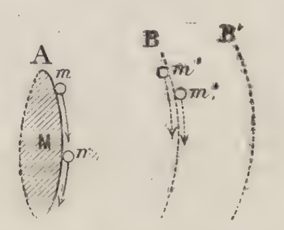
En même temps que l'on produit de l'électricité par frottement, contact ou influence *on ionise l'air qui, ionisé, maintient, tant qu'il ne change pas d'état, cette électricité à la surface des corps*. Alors tout s'explique facilement. Ainsi en électricité statique, il n'existe pas d'électricité sans air ionisé qui est le corps pondérable. En électrolyse les corps pondérables sont les ions comme on l'admet. Donc inutile d'insister.

Mais complétons l'expérience de C. Becquerel.

Si le vide absolu offre un obstacle insurmontable à l'écoulement du fluide électrique, on n'en constate pas moins que dans l'électroscope à feuilles d'or, celles-ci se rapprochent dès qu'à une certaine distance et à travers le vide on approche un corps d'électricité contraire.

Nous verrons prochainement que le frottement circulaire d'une molécule éthérée représente et un courant électrique et une électricité. L'action qu'exerce ce courant à distance, obéit donc à la loi ordinaire admise des courants, c'est-à-dire s'exerce, comme dans l'attraction universelle, *instantanément, à toute distance*, même dans le vide *sans éther*.

Evidemment puisque le déplacement de l'éther m contre la matière pondérable M entraîne les molécules voisines de l'éther (*fig.* 9).



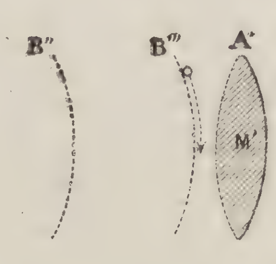


Fig. 9.

du vide, celles-ci vont entrer en mouvement ; et comme en B, B' il n'existe plus de matière pondérable qui, par son frottement, rend plus longues les périodes de vibration de l'éther, celles-ci vont devenir ce qu'elles sont dans le vide, c'est-à-dire qu'ayant en A, pour la durée $\tau = 10^5$T, on aura en B la durée T des périodes de vibration de la lumière ou de la chaleur. Mais en B, B', B'' ce ne seront plus des ondes électriques, des ondes hertziennes qui se propageront. Ce seront des ondes lumineuses polarisées *circulairement*.

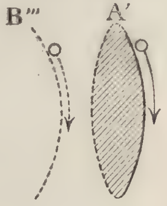


Fig. 10.

Donc quand en A' nous constaterons sur un corps conducteur de l'électricité, ce ne sera pas l'onde hertzienne τ venue de A qui se sera propagée en A'.

De plus l'onde transformée T en B, B', B''... ne pourrait de nouveau se changer en A' en mouvement *électrique* τ ; car si le fait était possible, on

aurait en A′, comme le montre la figure 10 de l'électricité *de même nom*. Par conséquent, comme on a toujours

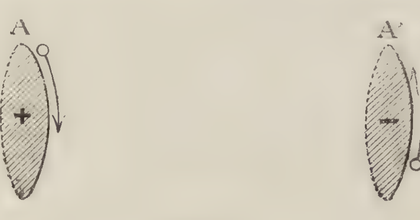


Fig. 11.

il en résulte que l'attraction de A sur A′ est instantanée, qu'elle a lieu comme si entre A et A′ il n'y avait pas d'éther et qu'on peut formuler cette loi : *l'éther du vide ne sert pas à la propagation des ondes hertziennes* ; d'où l'explication de la résistance insurmontable du vide au passage de l'électricité.

Onde électrique

Nous allons étudier le mode de propagation de l'onde électrique dans les diélectriques tout d'abord.

Les plus parfaits des diélectriques seront les gaz dans lesquels l'éther sera absolument libre de ses mouvements et non assujetti comme il pourra l'être dans les bons conducteurs à se déplacer le long des molécules pondérables orientées d'avance comme dans les corps magnétiques et diamagnétiques.

Fig. 4^{bis}.

Nous avons admis que l'électricité statique résultait du frottement circulaire d'une molécule d'éther *m* sur une molécule d'air ionisé M, mouvement continu et indéfini, tant que chacune des électricités existe. Par suite de ce mouvement, l'électricité joue encore le rôle d'un courant. Donc une molécule d'air électrisé ionisé, mise en présence d'une source d'électricité, d'un courant, commencera par s'orienter comme les courants et l'on aura

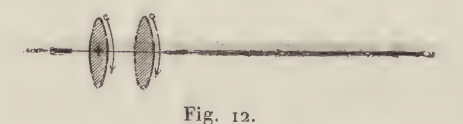


Fig. 12.

Maintenant nous devons considérer les molécules gazeuses, comme nous considérons les molécules chimiques ayant une certaine étendue. Et nous devons admettre que lorsque dans un diélectrique gazeux nous aurons

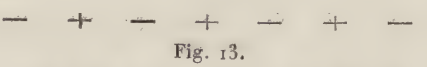


Fig. 13.

les électricités positives et négatives sont répandues sur des masses gazeuses occupant *une certaine étendue* ; par suite que la figure ci-contre représentera les masses gazeuses chargées d'électricité + et — dans un diélectrique gazeux.

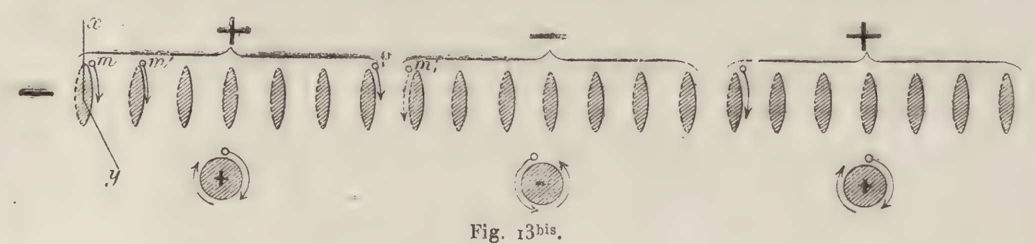


Fig. 13^{bis}.

Puisque c'est le milieu élastique l'éther dont le mouvement produit l'électricité, il est bien clair que la distance moyenne mm' (*fig.* 13[bis]).

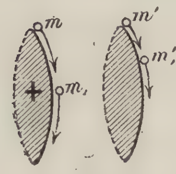


Fig. 14.

devant rester invariable, m dans son mouvement ne tarde pas, quand la distance s'écarte trop de celle de m-m', à entraîner m' et qu'au bout d'un certain temps m étant arrivé en m_1, la molécule m' partie plus tard arrive en m'_1, c'est-à dire que de l'électricité positive commence à être engendrée dans la seconde tranche par ce mécanisme, puis dans la troisième, etc. De sorte que, ici comme dans les problèmes ordinaires de l'élasticité, dans chaque tranche on constatera *successivement* le commencement du mouvement circulaire qui, dans chaque tranche se continuant indéfiniment, constituera de l'électricité positive dans une molécule gazeuse. Et c'est ainsi que μ commence à entrer en mouvement quand m aura parcouru son cercle complet (*fig.* 13[bis]).

Nous avons donc établi ce premier fait sur lequel les auteurs évitaient d'insister que lorsqu'à l'exemple de Faraday on représentait dans un diélectrique l'orientation des électricités par la figure (13) chaque électricité occupait une fraction de l'espace diélectrique, fraction qui sera l'atome gazeux. Nous avons de plus établi que dans chaque tranche il y a un mouvement circulaire qui se continue indéfiniment conformément à la relation $\frac{d^2s}{dt^2} = 0$, tant que la tranche que ce mouvement engendre reste électrisée. Que *successivement* sur chaque tranche le même mouvement se reproduira. Si bien que si l'on considère la *projection* x, x', x'' dans le plan vertical des points m, m', m'', et des tranches successives.

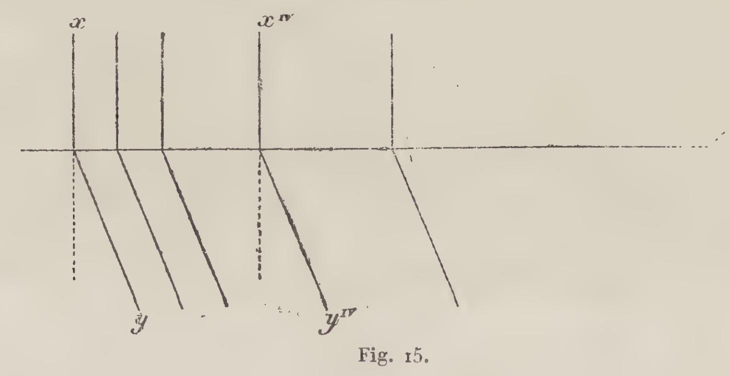


Fig. 15.

la formule

$$x = \delta \sin 2\varpi \frac{t}{T}$$

représentera l'état oscillatoire de la *projection* de la molécule m dans le plan vertical xy et

$$x^{\text{IV}} = \delta \sin 2\varpi \left(\frac{t}{\tau} - \frac{z}{V\tau}\right),$$

l'état vibratoire de la *projection* de la molécule m^{IV} dans le plan vertical $x^{\text{IV}}y^{\text{IV}}$, à une certaine distance z de l'origine du mouvement électrique.

Ainsi donc le mouvement de l'éther qui, par son frottement sur l'air ionisé à une certaine distance de l'origine, doit engendrer à cette distance de l'électricité, s'est propagé à la façon d'une onde polarisée rectilignement dans l'éther du vide. Par conséquent avec toutes les propriétés possibles en ce qui concerne *la vitesse de propagation*, mais en ce qui concerne *la longueur d'onde*, rien qui rappellera une onde lumineuse.

En effet, même si nous étions en présence de lumière polarisée circulairement, nous aurions dans la théorie de Fresnel $\frac{d^2s}{dt^2} = 0$, et pour une composante verticale $x = \delta \sin 2\varpi \frac{t}{T}$. Or, par cela seul, que dans la théorie de Fresnel, on a admis que le mouvement circulaire résultait de deux mouvements rectangulaires polarisés rectilignement, on a supposé que pour une même lumière, T avait *la même valeur* que si la lumière était polarisée rectilignement.

Dans le mouvement circulaire de l'éther avec frottement contre l'air ionisé, qui dans chaque tranche engendre successivement de l'électricité, la durée τ d'une rotation de m, c'est-à-dire de l'*oscillation* complète de sa *projection* dans le plan zx, doit être considérablement plus grande puisqu'elle est retardée par le frottement. Et, en effet, Hertz, malgré son désir d'assimiler la lumière à des phénomènes électromagnétiques, a bien été obligé de reconnaître que « les périodes des vibrations de l'éther (qui engendrent la lumière) sont environ 10^5 fois plus courtes que celles

des courants alternatifs observés ». (Poincaré, *Théorie électromagnétique de la lumière*, p. 20).
Par suite ayant pour la lumière

$$\lambda = VT$$

on aura pour les longueurs d'onde l électriques

$$l = V\,10^5\,T.$$

Même en dehors de ce fait, qu'il n'y a pas d'électricité sans matière pondérable, on ne pouvait donc conclure que les phénomènes lumineux étaient dus à des courants alternatifs très rapides.

De ce que la vitesse de propagation des ondes électriques pouvait être la même que celle de la lumière, on devait conclure simplement que le *milieu élastique* servant à cette propagation était *l'éther emprisonné dans la matière pondérable.*

Exactement, comme on conclut à un milieu élastique d'après la vitesse de propagation dans ce milieu. Vitesse du son dans l'air, l'eau, le bois. De sorte que la vitesse des ondes électriques pouvait de même changer avec les milieux pondérables dans lesquels l'éther est condensé.

En prenant l'air comme premier exemple nous avons pris un milieu dans lequel l'éther est le plus libre de ses mouvements, et par suite on retrouvait la vitesse de propagation de la lumière du vide pour les ondes électriques.

Si maintenant nous revenons à notre figure (13^{bis}), nous voyons que l'onde est arrivée dans la zone de l'électricité négative, c'est-à-dire que le mouvement circulaire de l'éther va être *inverse.* Mais si l'on ne prend que la projection verticale x' de la molécule m', on voit qu'en ne considérant que la propagation de l'onde, la relation

$$x' = \delta \sin 2\varpi\left(\frac{t}{\tau} - \frac{z}{v\tau}\right)$$

dans laquelle $\tau = 10^5 T$, T convenant à la lumière, donnera la *projection* verticale du mouvement à une distance quelconque de l'origine.

Mais ce qu'il est important de remarquer c'est le fait suivant.

Dans l'idée préconçue d'assimiler la lumière à des phénomènes électromagnétiques, Maxwell admettait le mouvement *oscillatoire* de l'éther dû et à un déplacement $\int idt$ infiniment petit du courant sous l'influence d'une force électromotrice et à une résistance inverse du diélectrique qui ramenait en arrière ce courant. Et l'onde engendrée était consécutive à ce phénomène répété un grand nombre de fois.

En premier lieu Maxwell évitait d'insister sur ce fait que son mouvement oscillatoire *dans l'air* était *nécessairement longitudinal*, puisque le premier déplacement $\int idt$ avait forcément la direction de la force électromotrice d'un certain potentiel à un potentiel nul (le sol) ; donc comme dans les tuyaux sonores le mouvement oscillatoire avait la direction des ondes.

Par conséquent aucune assimilation possible avec la lumière polarisée rectilignement.

Or dans la manière dont nous venons d'expliquer l'origine de l'électricité, nous prouvons l'existence d'ondes électriques se propageant avec la vitesse de la lumière, en admettant simplement dans chaque tranche un mouvement circulaire continu et indéfini. *La résistance du diélectrique n'intervient en quoi que ce soit* dans la formation et la propagation de l'onde électrique. Et *à priori* il doit en être ainsi, *puisqu'il n'y a dans notre théorie aucun écoulement de l'électricité*, chaque tranche restant chargée électriquement, dans le diélectrique parfait que nous avons pris. De sorte qu'il ne semble pas que Maxwell non plus que Hertz ait traité le problème comme si c'était uniquement le mouvement du milieu élastique l'éther, qui était l'origine de la propagation des ondes électriques.

Il semble qu'ils aient pensé (car leur théorie revient à cela) que la propagation de l'onde électrique revenait dans un diélectrique à l'établissement du système

$$\overset{(1)}{-+}\ \overset{(2)}{-+}\ \overset{(3)}{-+}\ \overset{(4)}{-+}\ \overset{(5)}{-+}\ \overset{(6)}{-+}\ \overset{(7)}{-+}\ \overset{(8)}{-+}\ - \text{etc...}$$

les chiffres (1) (2)... indiquant les époques successives où la dissociation du fluide neutre se produit. L'onde serait donc uniquement dûe à l'électricité par influence et à des mécanismes d'attraction où l'éther n'a rien à voir.

Dans notre théorie, au contraire, nous montrons l'onde se propageant d'abord dans une molécule gazeuse (+) dont toutes les tranches ont successivement la même électricité, grâce à l'élasticité de l'éther, puis dans une molécule gazeuse à électricité négative. Et cependant quoique ne faisant intervenir que l'éther pour expliquer la propagation des ondes électriques, nous montrons que ces mouvements de l'éther n'ont aucun rapport avec ceux qui engendrent des ondes lumineuses. Ni comme durée puisque à cause du frottement on aura toujours $\tau = 10^5 T$, ni comme origine, puisque le mouvement de l'éther qui engendre l'électricité de proche en proche et les ondes est circulaire *continu* $\frac{d^2s}{dt^2} = 0$, et non oscillatoire comme celui des phénomènes lumineux

même quand la lumière est polarisée circulairement $\frac{d^2s}{dt^2} = Fs$ (1). Mais la plus grave objection à la théorie électromagnétique de la lumière sera précisément tirée de l'existence d'ondes électriques *inverses* à laquelle les auteurs n'ont pas pensé dans l'établissement de leurs formules.

Jusqu'ici nous nous étions considéré comme placé dans un milieu indéfini.

Lorsqu'en un point de l'espace aérien A on produit un phénomène électrique (—), de ce point partent

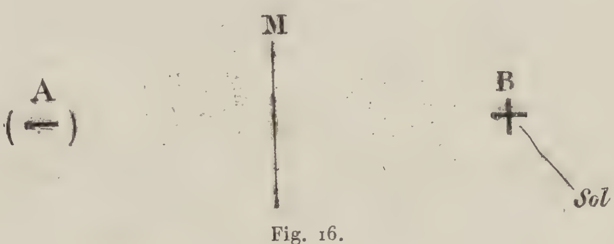


Fig. 16.

des ondes hertziennes *directes* ⟶ comme nous venons de l'indiquer, mais en vertu de l'*attraction* il se forme *instantanément* en un point B *en communication avec le sol* de l'électricité contraire d'où partent *en même temps* des ondes hertziennes *inverses* ⟵.

Et ainsi s'explique ce fait que dans toutes les expériences où l'on a voulu prouver l'existence d'ondes hertziennes on n'a pu le faire qu'en mettant le *récepteur en communication avec le sol*, comme dans la télégraphie sans fil. Et si maintenant entre A et B se trouve de la matière pondérable continue (fil bon conducteur, diélectrique et gaz en particulier), qui par sa relation intime avec l'éther puisse servir à la propagation de ces ondes directes et inverses, on aura l'explication de ces phénomènes électriques aériens assimilés *avec raison* à des ventres et des nœuds, sans que les auteurs se soient aperçus qu'il fallait nécessairement pour les expliquer admettre l'existence d'ondes hertziennes *inverses*.

Lorsque A est l'origine d'une onde lumineuse polarisée rectilignement

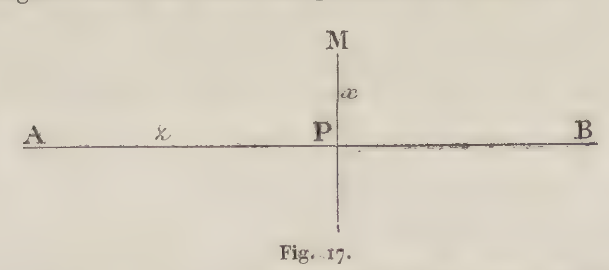


Fig. 17.

celle-ci ne donne pas naissance *au même instant* en B à une onde lumineuse se dirigeant vers A. Par conséquent à une certaine distance M, le mouvement vibratoire est uniquement fonction de celui produit à une certaine époque en (A) conformément à la relation

$$x = \delta \sin 2\varpi \left(\frac{t}{T} - \frac{z}{\lambda}\right). \tag{1}$$

Avoir voulu prétendre que les ventres et les nœuds électriques se rattachaient aux interférences de la lumière est une des grosses erreurs de la théorie actuelle.

Les interférences lumineuses ont lieu dans *un même plan* M et leur distance à l'origine des ondes A diffère peu de AP. Les ventres et les nœuds électriques s'observent au contraire *non pas dans un même plan*, mais comme dans les tuyaux sonores ou les cordes vibrantes *dans toute la longueur AB*.

Alors que la formule (1) représentera l'état vibratoire d'une onde lumineuse, la formule (2) dans laquelle x', x'_1, seront les *projections* dans le plan des zx des molécules m', m'_1 d'éther parcourant indéfiniment le même cercle d'air ionisé sous l'influence des ondes électriques directes et inverses, représentera l'état oscillatoire de ces *projections* de m', m'_1, savoir

$$x' + x'_1 = \delta \sin 2\varpi \frac{z}{l} \cos 2\varpi \left(\frac{t}{T} - \frac{L}{l}\right). \tag{2}$$

Dans cette formule L est la distance de l'origine de l'onde directe au sol et l la longueur d'onde

(1) *Théorie nouvelle de la polarisation rotatoire* (Librairie Hermann).

électrique. On voit que cette formule est l'analogue de celle des tuyaux sonores *fermés* (onde avec changement de signe).

Elle donnera de suite l'explication des ventres et des nœuds dans un diélectrique comme l'air. Lorsque les auteurs (Poincaré, *id. ibid.*, p. 32) admettent que la relation (1) représente l'état vibratoire dans un diélectrique, on voit qu'ils ont traité le problème exactement comme s'il n'y avait qu'une onde directe, aussi ne peuvent-ils en tirer la preuve de l'existence de ventres et de nœuds comme nous le ferons avec notre formule (2).

Les ondes lumineuses ne seront donc jamais des ondes hertziennes rien qu'à ce point de vue que celles-ci n'existent pas expérimentalement sans être à la fois *directes* et *inverses.*

Dans les diélectriques on ne rencontre pour ainsi dire que des ondes hertziennes, pouvant se propager avec la vitesse des ondes lumineuses comme nous l'avons vu, vitesse indépendante de la résistance. Dans les bons conducteurs, A (*fig.* 16) tout en engendrant une onde hertzienne directe et inverse, s'écoule dans le fil suivant la formule de Ohm, avec une vitesse ($v = i$), $v = \frac{E}{R}$.

Par suite de cet écoulement, l'état vibratoire devient très compliqué dans une tranche M d'un fil bon conducteur.

Il n'est du reste intéressant à cause des applications et vérifications que de connaître l'état vibratoire dans un diélectrique comme l'air, qui transmet avec la plus grande facilité des ondes hertziennes directes et inverses tout en offrant un obstacle considérable à l'écoulement de l'électricité. Quant à la représentation graphique elle sera la suivante et permettra de suite de comprendre les phénomènes électriques, observés aux ventres et aux nœuds.

Une molécule d'éther se déplaçant sous l'influence d'une onde *directe* étant représentée par un petit cercle blanc avec flèche et une molécule sous l'influence de l'onde *inverse* par un petit cercle noir avec flèche, la figure (13^{bis}) deviendra ainsi

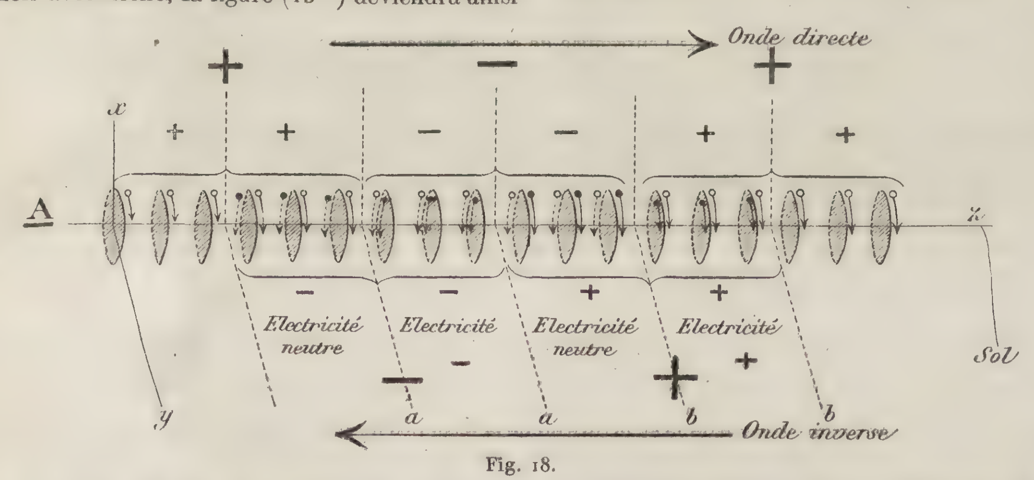


Fig. 18.

On voit que les points de l'espace *aa*, *bb* étant mis en communication avec le sol donneront des étincelles alors que les intervalles *ab* ne présenteront que de l'électricité neutre.

Les choses se passent donc comme si l'éther n'était pas en mouvement dans ces intervalles *ab* et qu'au contraire dans les intervalles *aa*, *bb* on pût y déceler de l'électricité positive ou négative à cause des mouvements circulaires de l'éther avec frottement soit dextrogyre soit lévogyre sur l'air ionisé.

La formule

$$x' + x'_1 = \delta \sin 2\varpi \frac{z}{l} \cos 2\varpi \left(\frac{t}{T} - \frac{L}{l}\right)$$

donne ainsi les différentes tranches qui seront alternativement en repos $x' + x'_1 = 0$, électricité neutre, ou en mouvement quel que soit le temps t, électricités + ou —. On voit comment nous avons expliqué facilement et les ondes hertziennes se propageant avec la vitesse de la lumière, et l'existence des ventres et des nœuds électriques, *sans assimiler en quoi que ce soit,* ces mouvements de l'éther à ceux qui engendrent la lumière et les ondes lumineuses. Les théories électromagnétiques de la lumière de Maxwell et de Hertz ne seront donc que des essais malheureux dont la complication des hypothèses ne pouvait résister à cette simple objection : comment concevoir des forces électrique et magnétique *dans le vide* alors que expérimentalement on n'a jamais pu montrer ni électricité ni magnétisme en l'absence de matière pondérable ?

C'est pour accumuler les preuves de la non existence de l'électromagnétisme de la lumière que nous avons entrepris cette étude dont nous donnons aujourd'hui l'avant-propos.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 7 septembre. — Elevage des larves parthénogénétiques d'Astéries dues à l'action de l'acide carbonique. Note de M. Yves Delage.

Dans une communication précédente M. Delage avait fait connaître le résultat d'expériences faites avec l'acide carbonique comme agent de choix de la parthénogénèse expérimentale chez les Astéries. Les larves obtenues parfaitement constituées avaient vécu six semaines, mais elles étaient si peu avancées qu'elles présentaient plutôt le type des larves *Auricularia* des Holothuries que les *Bipinnaria* beaucoup plus compliquées des Astéries. C'étaient en réalité des *Bipinnaria* arrivées au stade de leur développement où elles n'ont pas encore de bras.

De nouveaux essais ont été entrepris en renouvelant l'eau de mer, d'une part, d'autre part avec alimentation au moyen du jaune d'œuf ou de chlorelle, enfin en agitant l'eau contenant les larves qui ont été cultivées à l'ombre. Grâce à tous ces soins le développement a pu se faire mais lentement et au bout de trois mois les larves n'étaient pas encore métamorphosées ; cependant elles sont arrivées à un point où elles sont pourvues de leurs organes essentiels.

— Sur la production de glycogène chez les champignons cultivés dans des solutions sucrées peu concentrées. Note de M. Emile Laurent.

Divers champignons ont été cultivés dans des solutions organiques très diluées, additionnées d'oxalate acide de potassium à 1 pour 1000 et d'acide chlorhydrique à 1 pour 2000. Il y a eu une forte production de glycogène. Avec la levure de bière on obtient les mêmes résultats mais la production cellulaire est moins active qu'avec les solutions à 10-15 $^0/_0$ de saccharose. Il semble que l'accumulation des matières albuminoïdes aux dépens du sucre et de l'ammoniaque est moins rapide que la pénétration de l'aliment hydrocarboné. Dès lors la croissance est retardée et une quantité de substance sucrée devient disponible et constitue une réserve de glycogène

— M. Eugène Ferron adresse par l'entremise de M. le Ministre de l'Instruction publique un mémoire intitulé : « Détermination analytique des divers éléments géométriques de l'anse de panier rigoureux à n centres, étant données l'ouverture et la flèche de l'anse.

— Observations de la planète MA (24 Août 1903) faites à l'Observatoire de Besançon avec l'équatorial coudé. Note de M. Chofardet.

— Sur une maladie bactérienne du tabac, le chancre ou anthracnose. Note de M. G. Delacroix.

Le tabac est sujet à une maladie que l'on désigne, suivant les localités, sous les noms d'*anthracnose*, *noir*, *charbon*, *pourriture*. Cette maladie est d'origine bactérienne et serait due à un nouveau bacille, le *bacillus æruginosus* appelé ainsi à cause de la coloration qu'elle imprime à certains milieux de culture.

— M. Stodolkiewitz adresse une note : « Sur un mode d'intégration des équations différentielles partielles du premier ordre ».

Séance du 14 septembre. — Simplicité des spectres de la lumière cathodique dans les gaz azotés et carbonés. Note de M. Deslandres.

Dans les gaz de l'azote et du carbone, la lumière cathodique a une simplicité remarquable et cette propriété, qui est probablement générale, devra être recherchée pour les autres gaz. Pour expliquer ce phénomène il faut admettre que de la structure ou de la formule chimique du gaz illuminé dépend le nombre et le groupement des raies dont la répétition forme les spectres de bandes. Or, les nombreux spectres du carbone et de l'azote examinés sont dues à des états allotropiques différents des corps simples ou à des combinaisons avec les éléments de l'eau. Dans ces conditions les spectres du pôle positif formé par la répétition de raies multiples, correspondent à de véritables molécules ayant plusieurs atomes ; les spectres négatifs, sont dus à un atome unique, aussi peut-on dire que : lorsque le rayonnement cathodique qui, étant faible, ionise les gaz, est assez fort, pour les illuminer et donner un spectre de bandes, il les décompose en leurs éléments chimiques les plus simples.

— Action d'une trace d'eau sur la décomposition des hydrures alcalins par l'acétylène. Note de M. Moissan.

L'auteur de cette note rappelle *qu'il a démontré que si, l'acide carbonique est séché avec un très grand soin, il ne réagit pas à la température ordinaire sur les hydrures, et que, au contraire s'il renferme une petite quantité d'eau correspondant à la tension de la glace à — 75°, la combinaison se fait instantanément avec production d'un formiate. Toutefois, il oublie de dire que dans sa première communication sur une nouvelle synthèse de l'acide formique* il avait annoncé qu'il avait obtenu cet acide par *l'action de l'acide carbonique absolument sec.* Nous avons au moment où M. Moissan annonçait qu'il fallait la présence de l'eau, relevé la contradiction et rappelé que MM. Folb et Schmidt avaient obtenu de l'acide formique par simple action du potassium sur l'acide carbonique en présence de la vapeur d'eau (Voir *Moniteur scientifique*, 737^e livraison, mai 1903, p. 378). Aujourd'hui M. Moissan étudie l'action d'une trace d'eau sur un mélange d'hydrure de potassium et d'acétylène. A ce propos, nous nous permettrons de transcrire ce qu'il disait dans une note précédente au sujet de l'action de l'acétylène sur l'hydrure de potassium : « Lorsqu'on fait arriver, disait-il, un courant de gaz acétylène sur de l'hydrure de potassium *maintenu à* 100° on constate facilement qu'une réaction bien nette se produit. L'hydrure de blanc qu'il était, prend une couleur chamois et parfois, si la réaction se produit dans un courant de gaz rapide, une petite quantité de carbone est mise en liberté. Si l'on examine la substance restée dans le tube, après la réaction qui met l'hydrogène en liberté, elle nous présente les caractères suivants : le composé est très hygroscopique ;

il possède des propriétés réductrices très énergiques ; il se décompose au contact de l'eau froide en donnant de l'acétylène, enfin, chauffé dans le vide, il dégage du gaz acétylène en laissant comme résidu du carbure de potassium ». Nous n'insisterons pas sur ces différentes phases de la réaction ainsi décrite, qui ressemblent absolument à celles qui se produisent quand on chauffe dans une cloche courbe du potassium en présence de l'acétylène. Nous ne signalerons même pas la formation d'éthyle qui a dû se produire par suite de l'hydrogène naissant sur l'acétylène. Ce qu'il y a d'intéressant sera de rapprocher ce que disait alors M. Moissan de ce qu'il dit dans la présente note.

Dans cette dernière il s'exprime ainsi : « Nous avons démontré que A LA TEMPÉRATURE ORDINAIRE SOUS PRESSION RÉDUITE, LE GAZ ACÉTYLÈNE réagissait sur les hydrures avec dégagement d'hydrogène et formation d'acétylure acétylénique. Or, la comparaison entre ce texte et celui que nous citons plus haut est édifiante, les conditions de l'expérience ne sont plus les mêmes. Du reste ni dans l'un ni dans l'autre cas il ne parle de la dessiccation de l'acétylène. Est-ce à 100° ou à la température ordinaire, et sous la pression réduite ou sous la pression ordinaire que le même corps prend naissance ? Le gaz était-il sec ou humide ? Autant de points d'interrogation qui se dressent.

« Si l'on fait arriver le gaz acétylène sur l'hydrure de potassium ou sur l'hydrure de sodium, à la pression ordinaire, dit ensuite M. Moissan, la réaction est assez violente, et en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène, la surface de l'hydrure devient noire, charbonne et parfois même, il se produit une légère incandescence. Le dégagement de chaleur est en effet très grand. Le gaz acétylène employé dans l'expérience précédente avait été desséché simplement au moyen d'un tube en U rempli de fragments de potasse. Au contraire, si le gaz acétylène est parfaitement desséché le résultat de l'expérience est différent » En effet, le gaz et l'hydrure étant mélangés sous une *pression indéterminée* dans un tube scellé, ne réagissent l'un sur l'autre qu'à partir de + 42°. « On remarque alors qu'une réaction vive se produit avec incandescence et mise en liberté de carbone qui noircit l'hydrure ». Il y a donc, d'après ces indications, décomposition de l'acétylène, et cette réaction ressemble à celle qui se passe lorsqu'on chauffe l'acétylure avec le potassium, réaction dans laquelle il y a production de l'acétylure de potassium. Comment concilier ce fait avec celui de la production de l'acétylure acétylénique à 100° ?

Si l'on fait intervenir l'eau même à l'état de trace, il y a décomposition même à la température ordinaire. Dans ces conditions il est encore plus difficile d'expliquer la formation d'acétylure acétylénique à 100°, avec de l'acétylène mal desséché ainsi que l'aurait obtenu M. Moissan. En somme tout cela est absolument contradictoire et M. Moissan nous parle de la délicatesse de pareilles recherches.

— Sur les équations aux différences qui possèdent un système fondamental d intégrales. Note de M. Alfred GULDBERG.

— Description d'un orage très localisé. Note de M. Jean MASCART.

— Sur la résistance des Epinoches aux changements de la pression osmostique du milieu ambiant. Note de M. Michel SIEDLECKI (de Cracovie).

La pression osmotique du milieu ambiant, agent très puissant pour d'autres animaux et pour les végétaux n'a que très peu d'influence sur les fonctions vitales des Epinoches, grâce à leur surface protégée par une couche pourvue de certaines qualités des membranes hémiperméables.

— M. A. BERTHIER adresse de Genève une note intitulée : « Transformation actino-électrique, pour la transformation de l'énergie lumineuse en énergie électrique. »

Séance du 21 septembre. — La parthénogénèse par l'acide carbonique obtenue chez les œufs après l'émission des globules polaires. Note de M. Yves DELAGE.

De cette note il résulte ce fait. C'est que l'on peut, par des agents mécaniques (secouage) ou physiques (chaleur) mettre les œufs d'oursins réduits au repos et, par suite, rebelles à l'action de l'acide carbonique, dans un état de labilité nucléaire, qui les rend sensibles à cette action et leur permet de se segmenter parthénogénétiquement.

— Sur la production du sucre dans le sang pendant le passage de ce dernier à travers le poumon. Note de M. R. LÉPINE et BOULUD.

Dans le sang qui traverse le poumon, il faut admettre, non seulement un processus glycolytique, mais un processus glycogénique qui a passé inaperçu jusqu'à ce jour et qui l'emporte le plus souvent sur le processus glycolytique dans les conditions normales.

— M. Alfred MULLER adresse un mémoire intitulé : « Radio-activité et ionisation ; phénomènes généraux et théorie ».

— Sur les fonctions monodromes et les équations différentielles. Note de M. Edm. MAILLET.

— Sur les propriétés et la constitution des aciers au manganèse. Note de M. Léon GUILLET.

Les résultats obtenus dans la détermination des propriétés mécaniques des aciers au manganèse sont en concordance absolue avec la structure microscopique. Il en est de même pour les essais métallurgiques. De plus il y a une grande similitude entre les aciers au manganèse et les aciers au nickel. Enfin les essais au choc montrent que les aciers peu carburés et à teneur inférieure à 4 ou 5 °/₀ de manganèse ne sont nullement fragiles.

— Diagnose des calculs biliaires par la radiographie préliminaire. Note de MM. MAUCLAIRE et INFROIT.

— La germination des orchidées. Note de M. Noël BERNARD.

La germination des orchidées. *Cattleya et Lœlia*, ne peut se produire sous la présence d'un hyphomycète. C'est le premier exemple certain d'un organisme qui ne peut normalement pas dépasser un état embryonnaire sous la pénétration d'un parasite, pas plus qu'un œuf ne peut en général, poursuivre son développement sans être fécondé. En reprenant une expression qui a été appliquée aux Lichens, on pourrait dire que, par ces expériences, a été faite la synthèse *de plantule d'orchidées*. Ces plantules ne sont pas en effet, comparable à celles de la plupart des plantes, formées des cellules qui dérivent d'un œuf, elles sont des complexes formées de semblables cellules et d'un parasite nécessaire ; elles ont, en un mot, la valeur de Mycocecidies.

Séance du 28 septembre. — Les Myélocytes du bulbe olfactif. Note de M. Joannès Chatin.

Le bulbe olfactif a été longtemps considéré comme un simple renflement du nerf de la première paire, étendant ses faisceaux avant de s'épanouir sur le *locus luteus* de la membrane pituitaire. Les recherches histologiques n'ont pas ratifié cette conception des anciens anatomistes. Elles ont montré que loin d'être uniquement formé par des fibres nerveuses, le bulbe renferme de nombreuses cellules ganglionnaires. D'une façon générale, sans s'arrêter à la notion des couches stratifiées, on peut regarder le bulbe comme limité en avant et en arrière par deux zones de fibres, fibres antérieures ou externes, fibres postérieures ou internes entre lesquelles se trouve disposé le relais ganglionnaire comprenant les glomérules, les cellules nerveuses proprement dites et les myélocytes. Ces derniers se rencontrent surtout (mais non exclusivement) vers les frontières antérieure ou postérieure de ce relais avec leurs caractères habituels.

— M. Alfred Picard présente à l'Académie le tome V de son « Rapport général administratif et technique sur l'Exposition universelle internationale de 1900 ». Ce volume est principalement consacré aux sections étrangères.

— M. le Ministre de la Guerre invite l'Académie à lui désigner deux de ses membres pour faire partie, cette année, du Conseil de perfectionnement de l'Ecole Polytechnique.

— Sur une combinaison du sulfate d'aluminium avec l'acide sulfurique. Note de M. Baud.

Lorsqu'on attaque la bauxite par l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, soit pour l'analyse de ce minéral, soit pour la fabrication du sulfate d'aluminium, il arrive parfois, après un certain temps de chauffage qu'il se dépose un magma cristallin qui occasionne de violents soubresauts. Si on laisse alors refroidir, toute la matière se prend en une masse pâteuse ayant la consistance du miel. Ce fait avait déjà été signalé en 1861 par Persoz, puis par Ste-Claire-Deville. Avec le sulfate d'aluminium hydraté pur on obtient le même résultat quand on le traite par l'acide sulfurique à 75 % d'acide pur.

Le composé que l'on obtient est une combinaison d'acide sulfurique et de sulfate d'aluminium ; il est représenté par la formule $Al^2O^3 4SO^3 4H^2O$. Cette composition est analogue à celle des acides chromo et ferri-sulfuriques de M. Recoura. Ce composé donne des sels acides plus solubles que les sels neutres correspondants; d'autre part la lenteur avec laquelle il se dissout semble bien indiquer une modification moléculaire et les particules d'abord cristallines deviennent floconneuses avant de se dissoudre. La production de ce nouveau corps est donc la résultante de trois phénomènes concomitants ; déshydratation partielle du sulfate d'aluminium hydraté $Al^2(SO^4)^3.16H^2O$, combinaison avec l'acide sulfurique et modification moléculaire.

Le sulfate d'aluminium hydraté se dissout dans l'acide sulfurique concentré et la dissolution se maintient limpide à froid. Mais il suffit de chauffer celle-ci pendant quelques minutes à 110°-120° pour qu'elle prenne une consistance pâteuse. Le produit a la même composition que le précédent à l'eau de cristallisation près.

— Sur la nitrosite de la pulégone. Note de M. Genvresse.

Les nitrosites des cétones cycliques possédant une ou plusieurs doubles liaisons n'avaient pas été préparées jusqu'à présent. Les essais faits avec la carvone n'ont pu donner des produits cristallins ; mais il n'en a pas été de même de la pulégone. Traitée en solution dans le pétrole, placée dans un mélange réfrigérant de glace et de sel, par un courant de peroxyde d'azote ou de vapeurs nitreuses, elle donne naissance à une huile qui. après purification, donne des cristaux que l'on fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool. La composition de ces cristaux est représentée par la formule $C^{10}H^{16}Az^2O^3$. Le nitrosite ainsi obtenu fond à 68°-69°; il dévie à droite pour la raie D, en solution chloroformique de 23°,13′ à la température de 23°. Le groupe Az^2O^3 est fixé sur la double liaison, en effet lorsqu'on traite le nitrosite en solution chloroformique ou benzènique, par le brome ce dernier ne se décolore pas. Ce corps possède le caractère des nitrosites ; en effet, en présence de l'acide sulfurique et du phénol il donne une magnifique coloration vert émeraude. Traité par l'hydrogène naissant il donne de l'ammoniaque et une huile incristallisable ; son oxime est également une huile incristallisable Enfin on n'a pu le combiner avec les ammoniaques, la benzylamine et la pipéridine.

— Sur la production d'hydrogène sulfuré par les extraits d'organes et les matières albuminoïdes en général. Note de M. Emm. Pozzi-Escot.

L'auteur aurait obtenu à la température ordinaire avec certain extrait de levure de brasserie, mélangé à du soufre un abondant dégagement d'hydrogène sulfuré. Le même extrait additionné de chloroforme et non de soufre ne donne lieu à aucun dégagement d'hydrogène sulfuré à la température ordinaire. Après ébullition l'extrait additionné de chloroforme et de soufre ne produit plus de dégagement d'hydrogène sulfuré. Il semble résulter de ces expériences que la production d'acide sulfhydrique est due à un phénomène de nature diastasique.

— Sur la résorption phagocytaire des produits génitaux inutilisés chez l'*Echinocardum cordatum*. Penn : Note de MM. Maurice Caullery et Michel Siedlecki.

— Sur la formation de l'œuf et la multiplication d'une antipode dans les Joncées. Note de M. Marcellin Laurent.

— Variation morphologique des feuilles de vigne à la suite du greffage. Note de M. Jurie.

— Sur les relations de structure des Alpes françaises avec les Alpes suisses. Note de M. Kilian.

— M. Réné de Saussure adresse une note intitulée : « Hypothèse sur la nature de la force ».

— M. Eugène Mesnard adresse une note intitulée : « Flotteurs à fil conducteur pour la Marine ». Ayant pour but, d'une part, d'indiquer la position de l'épave d'unnavire supposé perdu corps et bien ; d'autre part d'augmenter les chances de sauvetage de cette épave.

Séance du 5 octobre. — Influence de l'eau sur la structure des racines aériennes d'orchidées. Note de M. Gaston Bonnier.

Le contact de l'eau exerce une action sur les racines aériennes de beaucoup d'orchidées, soit en em-

pêchant la sclérification ou la lignification des tissus du cylindre central, ce qui s'explique tout naturellement lorsqu'on compare cette modification à celle que présentent les racines aquatiques ; soit, ce qui est plus remarquable, en provoquant un tissu de réaction dans le péricycle, capable de protéger le reste du cylindre central contre l'influence de l'eau.

Le voisinage de l'eau peut encore provoquer en certains cas l'apparition de radicelles chez les racines non aplaties d'orchidées. Bien que les tissus surnuméraires, mentionnés ci-dessus ne s'organisent d'aucune façon de manière à ébaucher de jeunes radicelles latentes, il n'est pas moins vrai que sous l'influence d'une même cause, le même tissu péricyclique des racines puisse manifester son activité de ces deux manières différentes dans leurs résultats, mais très semblables dans leur origine.

— MM. Haton de la Goupillière et H. Poincaré sont désignés pour faire partie, cette année, du conseil de perfectionnement de l'Ecole Polytechnique.

— M. Grœbe envoie une lettre de remerciements à l'Académie pour la médaille Lavoisier et la médaille Berthelot qu'elle lui a décernées à l'occasion de son Jubilé.

— Sur une classe d'équations différentielles linéaires. Note de M. Chessin.

— Conditions qui déterminent le signe et la grandeur de l'électrisation par contact (III). Note de M. Jean Perrin.

En résumé en réservant toute théorie.

a) L'Osmose électrique donne un moyen facile d'étudier la charge de contact entre un solide quelconque et un liquide. *b*) Cette charge est, en moyenne, beaucoup plus grande, quand le corps est un bon ionisant tel que l'eau. Elle est due à des ions présents dans le liquide. *c*) Les seuls ions directement très actifs dans l'eau sont les ions H + et OH —. Chacune d'eux charge la paroi de son signe. Quand leurs actions sont comparables à concentration égale, la paroi n'a pas de charge dans l'eau pure et la sensibilité du phénomène pour un léger excès d'acide ou de base atteint ou dépasse celle du tournesol. Sinon, le point de neutralité est dépassé, comme il arrive avec certains indicateurs colorés *d*) Tout ion polyvalent positif diminue l'action des ions OH — présents et tout ion polyvalent négatif celle des ions H+. Cette action *paralysante* grandit avec la concentration et surtout avec la valence.

Il n'est pas inutile de rappeler : *b'*) Que les colloïdes en *solution* dans l'eau sont probablement formés de *granules* chargés électriquement (Picton et Linder). *c'*) Que le signe de cette charge est parfois extrêmement sensible au plus léger excès d'acide ou de base (Hardy). *d'*) Que les colloïdes sont coagulés par addition d'électrolytes : que cette action *coagulante* devient très grande quand l'électrolyte ajouté contient un ion polyvalent de signe opposé à celui du colloïde et d'autant plus grande que la valeur de cet ion est plus élevé (Schulze puis Hardy).

Le parallélisme est évident.

— Les chaleurs de combustion des composés organiques considérées comme propriétés additives. Alcools et phénols. Ethers-oxydes. Aldéhydes et cétones Note de M. P. Lemoult.

Dans une note antérieure M. Lemoult a montré comment on peut, à l'aide de cinq conventions fondamentales, calculer la chaleur de combustion des soixante carbures qui ont été l'objet de mesures directes et obtenir entre les deux séries de résultats une concordance satisfaisante. Ces conventions bases numériques du calcul sont :

$$f(C^2 = C^2) = 130 \text{ calories} \qquad f(C - H) = 53 \text{ calories}$$

$$f(C - C) = 11 \text{ calories} \qquad f(C^3 \equiv C^3) = 210 \text{ calories}$$

$f(C^2 = C^2)$ et $f(C^3 \equiv C^3)$ répétés dans une même molécule perdent 40 cal. Ces résultats ont été étendus à toutes les séries de composés organiques et font l'objet de la présente note. Remarquons que M. G. Quesneville a le premier indiqué en 1880 le moyen de calculer les chaleurs de combustion et de formation des composés organiques dans son mémoire intitulé : De la chaleur de combustion et de formation des composés organiques d'après les formules rationnelles, *Moniteur Scient.* livr. 467, novembre 1880, p. 1155.

— Action de l'acide phosphoreux sur la mannite. Remarque sur la mannide. Note de M. P. Carré.

L'acide phosphoreux agit sur la mannite pour donner un éther qui résulte de la combinaison de 2 mol. d'acide avec 1 mol. d'alcool sans qu'il soit possible de constater au préalable la formation d'un éther monoacide Si l'action de l'acide phosphoreux se prolonge suffisamment cela détermine la déshydratation de la mannite, avec production de mannide lequel entre à son tour en réaction, pour donner un nouvel éther phosphoreux. Ces éthers sont monoacides à l'hélianthine et à la phtaléine, de même que les éthers phosphoreux des autres alcools polyatomiques, déjà étudiés. Ils sont peu stables en solution aqueuse et saponifiés lentement par l'eau froide. Le mannide obtenu par saponification de l'éther phosphoreux présente les mêmes constantes physiques que celui obtenu par M. Fauconnier qui lui attribue la formule

$$CH^2OH - CH - CH - CH - CH - CH^2OH$$
$$\diagdown O \diagup \qquad \diagdown O \diagup$$

La vitesse d'éthérification du mannide correspond à celle des alcools secondaires ce qui ne permet pas d'accepter la formule ci-dessus. Du reste l'oxychlorure de phosphore agit sur le mannide contrairement à ce qu'a dit M. Fauconnier.

— Dérivés et produits d'oxydation de l'acide pyromucique. Note de M. R. Marquis.

— L'acide nitropyromucique s'obtient facilement par saponification de l'éther éthylique au moyen de l'eau à 180° ou par l'acide sulfurique dilué de son volume d'eau.

L'éther méthylique obtenu par l'action de l'acide sur l'alcool méthylique est en lamelles nacrées fusibles à 78°5. Le chlorure de nitropyromucyle cristallise en lamelles grasses au toucher, fusibles à 38°. L'amide se prépare par l'action du gaz ammoniac sur le chlorure, il se présente sous forme de cristaux soyeux blancs fusibles à 161°. L'anilide fond à 180° et le toluide à 162°.

L'éther éthylnitropyromucique oxydé par le bioxyde de sodium donne de l'acide fumarique par perte de AzO^2H. Il se forme dans cette réaction un corps intermédiaire qui se décompose en les deux produits indiqués.

$$\begin{matrix}(AzO^2)(CH) = C \diagup CO^2H \\ \quad | \qquad\qquad \diagdown O \\ AzO^2(CH) = CH \diagup \end{matrix} + H^2O = \begin{matrix}(AzO^2)CH^2 - CO - CO^2H \\ | \\ AzO^2 - CH - CHO\end{matrix} = \begin{matrix}CH - CO^2H \\ \| \\ CH - CO^2H\end{matrix} + AzO^2H$$

— Recherches sur la formation des azoïques. Réduction de l'éther-oxyde ortho-nitrobenzyl-méthylique. Note de M. P. Freundler.

L'éther o.nitrobenzyl-méthylique est saponifié partiellement par les alcalis, contrairement à ce qui a lieu généralement dans le cas des éthers-oxydes. Cette saponification doit être attribuée évidemment à la présence du groupe électronégatif AzO^2, un fait analogue a été signalé d'ailleurs à propos des éthers phénoliques, qui sont hydrolisés peu à peu par la potasse bouillante. Il est à remarquer que l'alcool o.nitrobenzylique, qui résulte de cette saponification n'a donné naissance qu'à des produits acides.

D'autre part une portion de l'éther nitré a été réduite avant d'être saponifiée ; elle résiste alors à l'action des alcalis ; mais ici encore, comme dans le cas de l'alcool o.nitrobenzylique, le produit normal de la réduction (éther-oxyde azoïque) est accompagné de quantités notables du dérivé aminé correspondant.

Des résultats identiques ont été obtenus avec l'éther o.nitrobenzyléthylique.

L'oxyde o-azobenzylméthylique possède la propriété curieuse de perdre une molécule d'alcool méthylique et de se transformer en éther indazylbenzylique lorsqu'on le chauffe vers 150° à 200° dans le vide.

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup Az = Az \diagdown \\ \diagdown CH^2.OCH^3 \quad CH^3O.CH^2 \diagup\end{matrix}C_6H_4 = CH^3OH + C_6H_4\begin{matrix}\diagup Az \diagdown \\ \diagdown CH \diagup\end{matrix}Az - C_6H_4(CH^2.OCH^3)$$

Il en est de même du dérivé éthylique.

— Sur les affinités du genre Oreosoma. Note de M. G. A. Boulanger.

Par son aspect l'*Oreosoma Atlanticum* semblait indiquer l'état jeune d'un poisson acanthoptérygien dont l'adulte restait à découvrir. Grâce aux récoltes faites par M. J. D. Gilchrist dans le voisinage du Cap de Bonne-Espérance, cette forme adulte est aujourd'hui connue.

— L'action des sels alcalins et alcalino-terreux sur les Epinoches. Note de M. Michel Siedlecki.

Les Epinoches présentent la particularité de n'être pas intoxiqués par les sels de potassium en présence des sels de calcium.

— Sur le genre *Ascodesmis*. Note de M. Dangeard.

— Recherches sur la transpiration des feuilles vertes dont on éclaire soit la face supérieure, soit la face inférieure. Note de M. Ed. Griffon.

— Sur le développement de l'embryon des Joncées. Note de M. Marcellin Laurent.

— Sur les granits à œgyrine et riebeckite de Madagascar et sur les phénomènes de contact. Note de M. Lacroix.

— Sur le rôle des charriages dans les Alpes delphines provençales et sur la structure en éventail des Alpes briançonnaises. Note de M. Rilian.

ERRATA

Moniteur Scientifique, octobre 1903. Revue de M. Wahl. Page 706, ligne 23, lire :

Cet acide n'a pas trouvé d'emploi jusqu'ici par suite de son prix trop élevé. D'après M. Goldschmidt, on le...

Page 714, ligne 6, lire :

à l'acide naphtolsulfo 2.6, après réduction on a un violet gris.

Formule en haut page 714, lire :

$$C_6H_2(OCH^3)(AzH.CO.CH^3)(AzH^2)(Cl) \quad \text{au lieu de} \quad C_6H_3(AzH^3)(AzH^3.CO.CH^3)(Cl)$$

Page 716, ligne 10 en remontant, lire :

C'est ainsi que parmi les disazoïques symétriques : on obtient des bruns devenant bleu-noir par chromage lorsque R représente le β-naphtol ou la dioxynaphtaline 2.7. La majorité des colorants dissymétriques sont aussi des noirs bleutés ou violacés.

Page 719, ligne 3, lire :

celle du chlore dans le dinitrochlorobenzène ou la diazotriochloraniline sulfonique ou du groupe nitré dans la diazoorthonitraniline.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

COMPTES RENDUS DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

QUARANTE-SEPTIÈME ANNÉE

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XVII[e] — II[e] PARTIE

Livraison 744 DÉCEMBRE Année 1903

REVUE DES TRAVAUX RÉCENTS SUR LES HUILES ESSENTIELLES ET LA CHIMIE DES TERPÈNES

Par **M. Gerber.**

(*Suite et fin*) (1).

Essence de café. — E. Erdmann (2) a étudié les produits volatils entraînés par la vapeur d'eau injectée sous pression sur la graine de café torréfié et moulu. L'eau condensée a été extraite à l'éther. 150 kilogrammes de café ont donné 83,5 gr. d'huile brune, ayant l'odeur de café très prononcée, plus lourde que l'eau, $d = 1,0844$. Elle bout, non sans décomposition, entre 150 et 230°, sous la pression ordinaire.

Son constituant le plus abondant est l'acide valérianique (méthyléthylacétique) qui en forme les 42 % environ, accompagné d'un peu d'acide acétique. Après élimination des acides par battage à l'alcali, extraction à l'éther, etc., le résidu huileux bout en grande partie entre 169 et 171°; il est formé surtout d'alcool furfurolique $C^4H^3O.CH^2.OH$ avec un peu de furfurol $C^5H^4O^2$.

Du produit, auquel paraît dû l'arome spécifique du café grillé, l'auteur n'a réussi à isoler, après élimination des phénols, qu'une infime fraction, pesant 0,89 gr.

C'est un composé azoté (Az = 9,71 %) qui, sous l'action des acides minéraux, se transforme en dérivés dont l'odeur rappelle la pyridine.

Pour caractériser l'alcool furfurolique, l'auteur chauffe les fractions qui le contiendraient avec du chlorure de diphénylurée et de la pyridine. Il obtient ainsi un éther diphénylcarbonique qui cristallise en aiguilles jaunâtres fondant à 98°C.

L'alcool furfurolique, à la dose de 0,6-1 gramme pour un homme adulte, active le rythme respiratoire. A la dose de 0,5 gr. à 0,6 par kilogramme de poids de l'animal, il tue les lapins, par arrêt de la respiration.

Essence de cryptoméria japonica. — C'est le produit de distillation du bois d'un conifère abondant au Japon, qui répand une odeur rappelant la menthe. Cette essence a été étudiée par C. Kimoto (3) qui en a extrait un composé oxygéné $C^{30}H^{48}O$, bouillant vers 264°, de poids spécifique 0,935, qu'il dénomme *sugiol* du nom indigène de l'arbre producteur.

Le sugiol est presqu'insoluble dans l'eau, soluble dans les solvants organiques usuels ; il réduit lentement les solutions alcalines de nitrate d'argent. Il ne donne pas de dérivé acétylique ou hydrazinique cristallin.

Essences de copal. — Comme complément aux études sur le copal de M. Guedras, parues dans ce recueil (4), je signale les études poursuivies sur cette résine par A. Tchirch et ses collaborateurs (5).

Du copal-kauri néozélandais, Tchirch et Niederstadt ont extrait, outre l'acide caurique $C^{10}H^{16}O^2$ cristallisé, deux acides en $C^{12}H^{20}O^2$ acides α et β cauroliques, deux acides en $C^{17}H^{34}O^2$, acides caurinoliques, enfin $C^{12}H^{24}O^2$ acide cauronolique, tous amorphes.

(1) Voir *Monit. scient.*, juillet 1903, p. 453 et septembre 1903, p. 625.
(2) *Berichte d. d. ch. G.*, XXXV (1902), p. 1046.
(3) *Chem. Ztg. Rep.* 1902, p. 175.
(4) *Monit. scient.*, 1903, p. 73.
(5) *Arch. d. pharm.*, CCXXXIX (1901), p. 145 et CCXL (1902), p. 202.

Le résidu débarrassé des acides a fourni, par entraînement à la vapeur d'eau, une huile essentielle d'odeur agréable $d = 0,835$, bouillant entre 150 et 160° avec fraction principale à 156°. Après quelques mois de séjour dans un endroit frais, cette huile a fourni une cristallisation de longues aiguilles fondant à 168°, après purification dans l'alcool. L'analyse élémentaire leur assigne la composition $C^9H^{16}O^2$. C'est vraisemblablement un produit d'oxydation du carbure terpénique bouillant à 156°.

Le copal de manille (1) a donné, dans les mêmes conditions, une essence analogue, $d = 0,840$, bouillant entre 165 et 170°. Les portions les plus dures de ce copal contenaient 5 °/₀ environ, les fractions molles 6 °/₀ de cette essence.

Essence d'Elémi. — Cette résine, examinée par les mêmes auteurs (2), donne, par entraînement à la vapeur, une essence en quantité variable suivant les provenances.

L'élémi de Manille (variété molle) en donne de	20 à 25 °/₀
Celui du Cameroun en donne de	15 à 20 »
Celui du Yucatan seulement de	7 à 10 »

L'essence d'élémi de manille est une huile de couleur jaune claire, à odeur agréable rappelant l'aneth ; son poids spécifique est 0,955 ; la fraction principale bout entre 170 et 175°. Entre 175 et 210° passe une huile jaune épaisse qui, après quelques mois de repos, fournit des cristaux aiguillés fondant à 170°.

L'essence d'élémi du Yucatan reppelle aussi l'odeur d'aneth avec une pointe citronée et térébenthinée, densité 0,945 ; la fraction principale bout entre 175 et 180°.

L'élémi du Cameroun donne une essence analogue, mais d'odeur peu agréable, densité 0,953.

Essence de Copahu. — Admise par la pharmacopée anglaise, cette essence doit présenter les caractères suivants :

Poids spécifique compris entre 0,900 et 0,910.

Déviation du plan de polarisation à gauche entre — 28 et — 40°, solubilité dans son volume d'alcool absolu.

D'après F. W. Short et aussi Parry (3), la résine de copahu fournirait environ 40 °/₀ de son poids d'essence dont le pouvoir rotatoire peut varier de — 7° à — 35°. Il faut considérer comme falsifié tout produit donnant une déviation plus forte, par exemple — 50 à — 60° ou dextrogyre (jusqu'à + 28°). Dans ce dernier cas, il y a présomption de falsification avec la résine dite Copahu d'Afrique, la solubilité dans l'alcool est diminuée. Dans le premier cas l'addition de Copahu des Indes orientales, autrement dit baume de Gurjun, est probable ; la densité de l'essence en est augmentée.

Eucalyptus. — Le sujet paraît réellement inépuisable. R. T. Baker ajoute à chaque trimestre du « Chemist and Druggist » un nouveau chapitre à l'histoire des essences d'Eucalyptus.

Dans une brochure publiée en commun avec son collaborateur, au musée technique de Sydney, H. G. Smith (4) a réuni toutes les connaissances actuellement acquises sur les nombreuses variétés d'eucalyptus et leurs huiles essentielles.

Nous en extrayons les chapitres relatifs aux recherches récentes, parues depuis nos précédentes revues (5), écartant d'ailleurs toute description botanique.

De l'essence d'*eucalyptus hemiphloia*, Smith a isolé un nouvel aldéhyde ayant une odeur analogue à l'aldéhyde cuminique et que, jusqu'ici les auteurs avaient, à cause de cette similitude, confondu avec ce dernier. Les portions bouillant vers 195° ont été agitées avec du bisulfite ; du composé bisulfitique convenablement exprimé et lavé, on isole l'aldéhyde, dont la quantité représente environ 3 °/₀ de l'essence mise en œuvre. Le nouvel aldéhyde, l'*aromadendral* (6), est une huile mobile, légèrement jaunâtre, à odeur agréable, plus aromatique que celle de l'aldéhyde cuminique.

Densité à + 15°.	0,9478
(α_D à 22° C.	— 49°,19
Point d'ébullition avec décomposition vers	210°
Point de fusion de l'oxime	84°

Cet aldéhyde, de formule $C^{10}H^{14}O$, donne avec le mélange chromique un acide $C^{10}H^{14}O^2$ fondant à 110°. Oxydé en milieu alcalin au permanganate, il fournit du cinéol et un acide fondant vers 259-260°.

(1) Tchirch et Koch. — *Loc. cit.*
(2) A. Tchirch et J. Koch. — *Arch. de pharm.*, CCXL (1902), p. 293.
(3) Cités par Schimmel et Cie, *Bulletin* d'avril 1903, p. 23.
(4) « A research on the eucalypts espacially in regard to their essential oils », Sydney, 1902.
(5) *Monit. scient.*, 1899, p. 480-483.
(6) Les nombreuses variétés d'eucalyptus ont été classées par Andrews sous la dénomination générique d'*aromadendrum*.

D'autres variétés d'eucalyptus, en particulier l'*e. piperita*, l'*e. dives*, l'*e. radiata*, fournissent des essences à odeur de menthe poivrée. Smith a constaté que ces essences sont, en général, riches en phellandrène et que leur odeur de menthe est due à une cétone de formule $C^{10}H^{18}O$ dont il poursuit l'étude.

De l'essence d'*e. hæmastoma* il a isolé, en étudiant les fractions bouillant au-dessus de 255°, un sesquiterpène qu'il nomme *aromadendrène*, bouillant, sous la pression atmosphérique entre 260 et 265° ; densité à 19° = 0,9249. En solution dans l'acide acétique cristallisable ce sesquiterpène se colore au contact des vapeurs de brome, d'abord en rouge cramoisi, puis en violet passant enfin au bleu indigo.

R. T. Baker a étudié les essences des variétés suivantes :

E. delegatensis (White ash, silver topped mountain ash), rendement 1,76 %, huile de couleur jaune citron, très riche en phellandrène l., ne contenant ni cinéol, ni eudesmol, poids spécifique à 15° = 0,8602 ; $(\alpha)_D$ = — 68,12.

E. intertexta (spotted gum), rendement variable, toujours très faible, n'ayant pas dépassé 0,64 %. — L'essence brute est fortement colorée ; elle contient beaucoup de pinène d_1 pas de phellandrène et environ 37 % de cinéol, poids spécifique à 15° = 0,9078 ; $(\alpha)_D$ = + 10°,7.

E. Morrisii (Grey mallee) rendement moyen 1,69 %, essence faiblement colorée, ne contenant ni phellandrène ni eudesmol, riche à 50-60 % en cinéol, contenant de plus pas mal de pinène *d*. et des constituants à odeur aldéhydique.

E. viridis (green, red or brown mallee). Rendement 1,06 % en une essence brunâtre, à odeur d'aldéhyde cuminique (probablement l'aromadendral de Smith) contenant peu de cinéol, moins de 10 %, du pinène *l*. point de phellandrène, ni d'eudesmol.

E. vitrea (white top messmate) rendement 1,48 %, huile incolore, riche en phellandrène, cinéol et contenant du citral.

Voici les caractères physiques de ces dernières essences :

	Poids spécifique	$(\alpha)_D$
Eucalypsus Morrisii	0,9097	+ 6°,7
» Viridis	0,9006	— 8°,9
» Vitrea	0,8860	— 33°,92

E. Macarthuri, d'après Smith, a comme constituant principal, l'acétate de géranyle. Un échantillon examiné par les chimistes de Schimmel et Cie (1) a fourni une teneur en éthers, calculés comme acétate de géramyle, égale à 63,7 % Peut-être le géraniol est-il accompagné dans cette essence par d'autres alcools. Les caractères physiques moyens sont (2) :

	Huile brute	Essence rectifiée
Poids spécifique à 15°	0,9225	0,9175
Pouvoir rotatoire	+ 1°,15′	+ 0°,21′
Coefficient de saponification	204,8	211,3
Correspondant à acétate de géranyle	71,7 %	74,0 %

E. pulverulenta Sims. — D'après les mêmes auteurs cette essence est presqu'aussi riche en cinéol que celle de l'*e. globulus*, et contient peu de phellandrène, densité à + 15° = 0,9217 — $(\alpha)_D$ = + 1°,4′.

R. T. Baker et H. G. Smith signalent dans leur ouvrage ce fait intéressant que les feuilles des diverses variétés des eucalyptus qui fournissent des essences à constituants analogues, par exemple riches en pinène, en cinéol, en phellandrène, etc., présentent des nervures analogues. De l'examen des vaisseaux de la feuille d'une variété encore non étudiée, ils pensent pouvoir déduire les caractères de l'essence qu'on en pourra tirer, par analogie avec l'essence connue d'une variété à feuille pareillement nervée.

Rappelons ici que E. Merck s'est fait breveter pour extraire l'eucalyptol, autrement dit cinéol, des essences d'eucalyptus (3). Il traite l'essence par une solution d'acide arsénique qui forme avec le cinéol un composé blanc, cristallin, fusible vers 95°, soluble sans décomposition dans l'alcool et l'éther. Ce composé, au contact de l'eau se dédouble immédiatement en ses constituants, acide arsénique et cinéol.

Essence de galanga. — Parmi les constituants encore inconnus de cette essence, Schindelmeiser a pu isoler le pinène dextrogyre (4), du cadinène et un sesquiterpène, dont le dichlorhydrate fond à 51°, probablement nouveau.

---

(1) *Bulletin* d'octobre 1901, p. 24.
(2) *Ibid.*, avril 1902, p. 28.
(3) *Monit. scient.*, brevets 1903, p. 80.
(4) *Chemiker ztg.*, 1902, p. 308.

P. van Romburgh [1] a étudié l'essence du *Kaempferia galanga*, L. et reconnu l'éther p-méthoxycinnamique comme constituant principal. Il y a caractérisé de plus le cinnamate d'éthyle qui constitue près du quart de l'essence mais qui, en raison de son point d'ébullition presqu'identique à celui des produits hydrocarbonés, n'a pu être isolé qu'après de nombreux essais. Finalement l'auteur a extrait l'essence par l'alcool à 80 °/₀ qui reprend la majeure partie de l'éther cinnamique. Le reste a été bouilli sur de la potasse caustique, traité par le brome en solution chloroformique et purifié par battage avec de l'acide sulfurique. Il reste un liquide inactif, presqu'incolore et inodore, bouillant à 267°5 (H = 738 millimètres) de poids spécifique 0,766 à 26°. Par le refroidissement ce liquide s'est pris en masse. L'analyse et le poids moléculaire conduisent à la formule $C^{15}H^{12}$ qui correspond au pentadécane de Krafft avec lequel cet hydrocarbure a pu être identifié. Cette paraffine forme plus des 50 °/₀ de la partie liquide de l'essence de Kaempferia galanga.

Essence de géranium. — A signaler les analyses publiées par Jeancard et Satie d'une série d'essences montrant les variations des propriétés physiques et chimiques avec la provenance et l'époque de la récolte [2].

Le dosage direct des éthers, suivant la méthode habituelle, leur a donné des résultats voisins de ceux généralement admis pour les essences de diverses provenances :

	Ethers calculés en acétate de géranyle
Géranium de Cannes	19,11 °/₀
» d'Espagne	23,03 »
» de Corse	21,07 »
» d'Afrique	23,03 »
» de Bourbon	25,95 »
» de l'Inde	15,05 »

Mais ces chiffres calculés, en admettant que tout l'alcali absorbé a été employé à la saponification d'éthers, sont certainement erronés en raison de *l'acide libre* que contiennent les essences de géranium. Lorsqu'on ajoute à une solution alcoolique d'essence de la potasse alcoolique titrée, il y a neutralisation immédiate d'une partie de l'alcali ; on peut admettre que l'acide libre intervient seul dans les premières minutes, la saponification progressant ensuite très lentement.

Pour déterminer cette acidité ou coefficient de saponification *à froid*, les auteurs ont adopté le mode d'opérer suivant : on pèse 3 grammes d'essence ; on ajoute 10 centimètres cubes d'alcool à 96° et 10 centimètres cubes de potasse demi-normale. Après un contact de deux minutes, on précipite par l'eau et titre l'excès d'alcali par l'acide sulfurique au 8ᵉ.

Il est essentiel de ne pas prolonger le contact avec l'alcali au delà de deux minutes pour éviter une saponification partielle, mais celle-ci n'intervient, dans les conditions précises de l'expérience, que comme facteur négligeable, ainsi que s'en sont assurés les auteurs.

Si l'on tient compte de l'alcali fixé par l'acide libre dans l'expérience classique de saponification et qu'on déduise du total le coefficient de saponification *à froid* (coefficient de neutralisation) les teneurs en éther calculé se réduisent notablement et au lieu des chiffres ci-dessus on ne trouve plus que ceux de la colonne 5 du tableau suivant :

1	2	3	4		5	
Provenance de l'essence	Densité à + 15°	Pouvoir rotatoire 100 mm. à + 15°	Coefficients de saponification		Teneur en	
			à froid	à chaud	Ethers réels	Alcools en C^{10}
Géranium de Cannes	0,897	— 9,40	54,6	26,6	9,8 °/₀	61,3 °/₀
» d'Espagne	0,907	— 7,30	65,8	43,4	7,8 »	66,2 »
» de Corse	0,901	— 8,00	60,2	40,1	7,0 »	68,6 »
» d'Afrique	0,901	— 8,06	65,8	42,9	8,1 »	63,2 »
» de Bourbon	0,891	— 8,20	74,0	56,0	6,7 »	71,3 »
» de l'Inde	0,896	— 0,48	43,0	9,6	11,3 »	84,6 »

Les éthers sont calculés en $C^{12}H^{20}O^2$ en tenant compte de l'acidité ; les alcools sont calculés en $C^{10}H^{18}O$ et les chiffres donnés comprennent le total de l'alcool libre et de l'alcool combiné.

La détermination du coefficient *à froid* permet de constater la rapide altération des essences

(1) Cité par Schimmel, *Bericht* d'avril 1903, p. 39.
(2) *Bulletin Soc. chim.*, XXIII (1900), XXV (1901) p. 37 et p. 516.

de géranium au contact de l'air ; ainsi un échantillon d'essence de Bourbon abandonné pendant deux mois dans un flacon incomplètement bouché a donné :

En septembre 1899.	coefficient (1). . . .	56,0
En novembre 1899.	»	66,7

Les caractères de l'essence préparée à Cannes pendant la période du 3 septembre au 6 octobre ne varient pas de façon sensible durant toute la durée de la récolte.

A noter que durant ces dernières années le géraniol et quelques-uns de ses éthers, en particulier l'acétate de géranyle, sont devenus articles de commerce courant qui figurent aux catalogues des spécialistes et dont la préparation a fait l'objet de plusieurs brevets (2).

Essence de gingembre. — Cette essence contient un sesquiterpène, isolé d'abord par v. Soden et Rojahn (3), remarquable par son poids spécifique 0,872, très faible pour un composé de cette classe. Ce sesquiterpène a été étudié à nouveau par O. Schreiner et Ed. Kremers (4). Il bout à 160-161° sous 32 millimètres de mercure ; son poids spécifique à 20° = 0,8731, son pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = -73°,38$ et l'indice de réfraction = 1,49399. Ce nouveau sesquiterpène a été dénommé zingiberène ; il fournit un chlorhydrate cristallisé fondant à 168°, un nitrosite fondant à 97°, un nitrosate, etc., décrits par les auteurs précités.

Essence de girofles. — A Verley et F. Boelsing ont étudié une nouvelle méthode de détermination des alcools et phénols plus particulièrement applicable à l'eugénol (5). Le principe de la méthode est celui-ci : en présence de pyridine, l'acétylation des phénols et alcools par l'anhydride acétique progresse et se complète en un temps très court ; quelques minutes d'ébullition au bain-marie suffisent. On emploie une quantité connue d'anhydride et, par un titrage de retour avec la phénolphtaléine, détermine la proportion non combinée, cet indicateur n'est pas viré par la pyridine.

Les auteurs préparent un mélange de 120 grammes d'anhydride acétique et 880 grammes de pyridine. On mesure 25 centimètres cubes de ce mélange pour 1 à 2 grammes d'alcool ou phénol à titrer ; on porte pendant 1/4 d'heure au bain-marie, laisse refroidir et ajoute environ un volume égal d'eau pour hydrater l'anhydride en excès. D'autre part, on prend de même le titre de la mixture acéto-pyridique ; la différence donne la quantité d'acide acétique fixé par l'alcool ou le phénol.

La méthode donne de bons résultats, en particulier pour l'eugénol ; les chiffres sont moins bons avec les alcools terpéniques, le terpinéol, le géraniol, le linalol et quelques autres.

Les chimistes de la maison Schimmel (6) ont comparé ce procédé à celui d'Umney, d'ailleurs modifié quelque peu, en remplaçant la lessive de potasse à 10 % par une lessive de soude à 5 %. Ils ont obtenu avec des mélanges à teneur connue en eugénol, des résultats plus satisfaisants avec l'ancienne méthode. Le tableau suivant donne une idée des différences que l'on peut observer.

Produit essayé	Teneur en eugénol déterminée	
	D'après Umney avec NaOH à 5 %	D'après Verley et Boelsing
Mélange à 10 % d'eugénol	9,5 %	13,2 %
» à 50 » »	49,5 »	51,3 »
» à 75 » »	75,0 »	73,6 »
Eugénol pur	100,0 »	102,3 »
Essence commerciale anglaise *a*	90,5 »	79,9 »
» » » *b*	73,0 »	74,1 »
» » » *c*	80,0 »	69,5 »

L'ancienne méthode d'Umney est donc plus exacte et en même temps plus simple et plus expéditive. Elle est d'ailleurs bien plus à la portée des essayeurs, commerçants ou acheteurs et, comme il importe avant tout, pour la sécurité des transactions, qu'il y ait unité de méthode, il est à désirer que le procédé de Verley et Boelsing reste confiné au laboratoire de recherches où il peut rendre des services.

---

(1) Nombre de milligrammes de potasse combinée pour 1 gramme d'essence.
(2) Notamment de Schimmel et C°, brevet allemand n° 76435, de J. Flatau et H. Labbé, brevet allemand 101569, etc.
(3) *Pharm. Ztg.*, 1900, p. 414.
(4) *Pharm. Arch.*, 1901, p. 63, d'après *Bericht* de Schimmel.
(5) *Berichte d. d. chem. ges.* XXXIV (1901) 3354.
(6) *Bericht* d'avril 1903, p. 53.

Rappelons que la méthode d'Umney consiste simplement à agiter pendant assez longtemps (10 à 15 minutes de bonne agitation) 10 centimètres cubes d'essence avec 100 centimètres cubes environ de soude caustique à 5 $^0/_0$ dans un vase à col étroit, et gradué ou dans une burette de forme appropriée. On laisse l'huile se rassembler à la surface en favorisant par des inclinaisons en tous sens l'agglomération des gouttelettes adhérentes au verre. On lit le volume de l'huile restant et attribue la différence à l'eugénol, exprimant le résultat en volumes.

Les chimistes de Schimmel, poursuivant leurs études sur les constituants accessoires de l'essence de girofles, ont repris les portions de tête bouillant vers 159°, par le bisulfite. En décomposant le précipité bisulfitique ils ont perçu une odeur vive, excitant la toux, qu'ils présument appartenir à de l'aldéhyde valérianique. La grande masse du sel solide est le bisulfite de la méthyl-n-amylcétone déjà signalée précédemment et retrouvée depuis dans les essences de cannelle (1). Cette cétone, purifiée par oxydation avec du permanganate à 1-2 $^0/_0$ qui en élimine des traces de furfurol bout à 151-153° — poids spécifique à 0° = 0,8332 à 15° = 0,8223 ; elle n'agit pas sur la lumière polarisée. On l'a identifiée avec la cétone de l'essence de cannelle par sa semicarbazone fondant à 122-123°.

Les fractions bouillant entre 200 et 240° ont fourni à la saponification des quantités notables d'acide benzoïque. Comme on a reconnu depuis longtemps l'alcool méthylique parmi les constituants de l'essence de girofles, on peut admettre que l'acide benzoïque y existe à l'état d'éther méthylique ; de fait, on a pu isoler, par de nombreuses rectifications, une petite quantité de cet éther suffisamment pur pour que l'identification ne soit pas douteuse. Des mêmes portions d'essence les auteurs ont isolé la méthylhéptylcétone dont l'existence n'a été signalée jusqu'ici que dans l'essence de rue (2).

Les mêmes auteurs ont vainement essayé d'isoler un composé solide des fractions bouillant entre 160 et 170 qui, cependant, paraissent, d'après leur odeur et leurs caractères physiques, contenir des hydrocarbures terpèniques.

Par contre, H. von Soden et W. Rojahn (3) ont isolé d'une essence de *tiges de girofles* une petite quantité de naphtaline, hydrocarbure que l'on rencontre pour la première fois dans une huile essentielle.

Les essences de tige sont moins riches en phénol que les essences de clous de girofles, qu'elles servent à falsifier. Leur teneur en eugénol varie de 80 à 88 $^0/_0$.

Essence de gardénia. — E. Parone (4) a étudié une essence préparée par macération avec les fleurs fraîches de gardénia.

C'est une huile de couleur jaunâtre, un peu plus lourde que l'eau ; poids spécifique à 20°,5 = 1,009, légèrement dextrogyre + 1°47 à 20° C. dans le tube à 50 millimètres. Sous la pression ordinaire l'essence bout vers 204 avec décomposition partielle mais sous pression réduite à 12-15 millimètres l'essence passe entre 84 et 150°.

Les principaux constituants reconnus sont :

L'acétate de benzyle, le plus important en quantité,

L'acétate de styrolyle : C^6H^5 — CH (OCO.CH^3) CH^3 auquel l'essence paraît surtout devoir son parfum spécifique.

Ensuite les : linalol, acétate de linalyle, terpinéol et éther métylanthranilique.

Essence d'hysope. — Genvresse et Verrier (5) ont isolé de cette essence du cinéol et un nouvel alcool en $C^{10}H^{18}O$, bouillant à 210-213° sous une pression de 740 millimètres, présentant les caractères d'un alcool tertiaire. Ils en continuent l'étude.

Essence de jasmin. — Nous nous sommes étendus, dans la première partie de cette étude (6), sur les travaux de Hesse qui a montré que les fleurs de jasmin développent, après la cueillette et durant les 24 heures d'exposition sous chassis d'enfleurage, près de neuf fois plus d'essence qu'elles n'en contiennent au moment de la coupe. De là l'importante différence de rendement suivant qu'on opère par extraction aux solvants volatils ou distillation — ou par la méthode classique de l'enfleurage. La différence n'est pas seulement quantitative. La qualité des essences obtenues n'est pas la même ; le rapport des divers constituants est modifié ; certains même, ainsi l'éther méthylanthranilique, ne paraissent se former que durant la survie de la fleur, la période d'enfleurage.

Cette dernière assertion de Hesse a été combattue par E. Erdmann, qui n'admet pas que la fleur coupée continue à émettre du parfum. Les arguments d'expérience qu'il avance à l'appui de sa manière de voir ont été réfutés victorieusement par Hesse et par les chimistes de Schim-

(1) *Monit. scient.*, 1903, p. 638.
(2) Voyez plus loin.
(3) *Pharm. Zeit.*, 1902, p. 779.
(4) *Boll. Chim. Farm.*, XLI, p. 489, d'après Schimmel's, *Bericht*, avril 1903, p. 35.
(5) *Bulletin Soc. chim.*, 1902, p. 839.
(6) *Monit. scient.*, juillet 1903, p. 458.

mel qui ont constaté la même émission supplémentaire d'essence dans la rose. Inutile, pensons-nous, de nous étendre sur cette discussion ; la cause paraît entendue.

A l'occasion de cette controverse et des réclamations de priorité de E. Erdmann, qui prétend avoir le premier reconnu dans l'essence de jasmin l'acétate et l'alcool benzyliques, le linalol et l'éther méthylanthranilique, la maison Schimmel fait observer que les principaux constituants de cette essence avaient été déterminés dans ses laboratoires dès l'année 1895, comme le témoigne un pli déposé chez un notaire à la fin de cette année. Dès cette époque, la maison a mis dans le commerce, sous la dénomination d'essence de jasmin artificiel, un substitut à bon marché de l'essence naturelle ; cette circonstance a facilité sans doute les études préalables sur l'essence de jasmin entreprises, dans la suite, par divers savants. A chacun son dû ; cette constatation ne diminue pas le mérite des autres chercheurs, en particulier de Hesse, dont les travaux, publiés au fur et à mesure dans ce recueil, nous ont fait connaître, avec les constituants de l'essence de jasmin, quelques particularités curieuses de leur formation.

Essence de lavandes. — La question de savoir si la teneur en éthers de l'essence de lavandes est un critérium sincère de sa valeur réelle a fait de nouveau l'objet d'une discussion entre E. Parry [1] et les chimistes de Schimmel et Cie.

E. Parry a classé, avec le concours d'hommes du métier, un certain nombre d'essences de lavandes, et analysé l'essence jugée supérieure par son parfum à toutes autres. Celle-ci, en provenance d'Annot (Alpes-Maritimes) n'accusait que 26,5 % d'éthers, proportion relativement faible, et qui, d'après le classement *au pour cent* d'éthers, eut rejeté cet échantillon parmi les plus médiocres.

A cela, Schimmel et Cie répondent qu'il a dû se produire une erreur dans l'analyse ; ils apportent, à l'appui de leur dire, le témoignage d'un commerçant expert de Cannes qui affirme que l'analyse de plus d'une centaine d'échantillons fournis par le canton d'Annot ne lui a jamais fourni d'échantillons donnant moins de 35 % d'éthers, la moyenne oscillant entre 38 et 44 %. Depuis une dizaine d'années qu'on achète sur analyse, on a reconnu que les produits d'Annot se classent parmi les plus riches. Or, depuis plus de cinquante ans, ils ont toujours fait prime de 1,50 à 2 francs par kilogramme. Il y a là une démonstration *a posteriori* de la valeur du classement par richesse en éthers.

D'ailleurs, répètent encore les chimistes de Schimmel, il est bien entendu qu'en première ligne c'est l'odorat qui décide de la valeur d'une essence. Mais la teneur en éthers n'en reste pas moins un facteur de première importance pour le classement des lavandes et la découverte de falsifications ; ce dernier avantage n'est d'ailleurs pas discuté par E. Parry.

Les mêmes chimistes signalent [2] une nouvelle falsification de l'essence de lavandes destinée à relever l'indice de saponification d'où se déduit la teneur en éthers de l'essence. Il s'agit d'une addition d'acide benzoïque qui n'altère d'ailleurs en rien le parfum ni les propriétés physiques de l'essence. La falsification est décelée par l'acidité directe, mesurée à froid, l'essence de lavandes naturelle étant toujours à peine acide.

De son côté, J.-E. Weber de Cincinnati [3] a trouvé dans une essence commerciale environ 2 % d'acide salicylique assurément ajouté dans le même but. Une solution alcoolique de cette lavande rougissait fortement avec une goutte de perchlorure de fer.

Les acides aromatiques s'isolent facilement en agitant une quantité un peu forte d'essence avec une lessive de soude caustique d'où l'on extrait ensuite à l'éther l'acide organique déplacé par un acide minéral. Le titrage direct donne d'ailleurs des indications assez précises sur l'importance quantitative de la falsification.

Les constituants jusqu'ici isolés de l'essence de lavandes française étaient :

Linalol ; acétate de linalyle ; butyrate et valérianate de linalyle ; géraniol ; pinène ; cinéol ; coumarine.

Un nouvel examen plus détaillé a complété cette liste par l'adjonction de quelques corps importants. Les chimistes de la maison Schimmel [4] ont opéré sur une essence du midi de la France, offrant toutes garanties d'authenticité et dont les constantes physiques étaient les suivantes :

Poids spécifique (à 15° C ?)	0,8902
Pouvoir rotatoire $(\alpha)_D$	— 7°,6'
Indice de saponification	116,5

correspondant à une teneur en acétate de linalyle de 40,7 %.

Pour éviter toute décomposition, on a rectifié, dès le début, dans le vide. Tout a passé entre 30° (sous 40 millimètres) et 125° (sous 5 millimètres), sauf 350 grammes de résidu poisseux.

(1) *Chemist and Drugg.*, juillet 1902, p. 168.
(2) *Bericht* d'avril 1902.
(3) *Ibid*, octobre 1902, p. 51.
(4) *Bericht*, avril 1903, p. 40.

Les premières portions passant de 95 à 125° ont accusé avec l'acide fuchsine-sulfureux, une forte réaction aldéhydique. On a pu en extraire avec le bisulfite une trace d'un aldéhyde bisulfite cristallisé d'où le bicarbonate a isolé une substance provoquant une toux violente. Il s'agit sans aucun doute de l'aldéhyde valérique.

De même on a isolé une trace de substance bouillant vers 129-133°, offrant tous les caractères organoleptiques de l'alcool amylique.

Le pinène l., déjà signalé précédemment par les auteurs, a pu être isolé en proportion sensible et caractérisé par son dérivé chloronitrosé et par la nitrolbenzylamine correspondante.

On n'a pas réussi à caractériser d'autres terpènes spécialement cherchés comme le phellandrène, le dipentène, le limonène.

La cétone $C^8H^{16}O$, à laquelle l'essence de lavandes paraît devoir en partie son arome rafraîchissant, n'a pu jusqu'ici être purifiée au point voulu pour déterminer ses constantes physiques et l'identifier avec un composé connu. Son odeur de fruits faisant soupçonner sa nature cétonique, bien que les auteurs n'aient pas réussi à en former un dérivé bisulfitique solide, ils ont soumis la fraction étudiée à l'oxydation par le permanganate. Le résidu huileux bouillait entre 159 et 166° avec poids spécifique = 0,8445. Il a fourni une semicarbazone cristallisant dans le benzène en feuillets brillants p. f. 116 à 117° dont l'analyse a conduit à la composition $C^9H^{19}Az^3O$, c'est-à-dire à la semicarbazone d'une cétone en $C^8H^{16}O$.

Celle-ci peut être d'après cela soit la méthylhexylcétone, soit l'éthylamylcétone. Comme cette dernière bout à 164 — 166° (la fraction étudiée bouillant entre 159 et 166°) qu'elle ne réagit pas d'autre part avec le bisulfite, il devenait probable que l'on avait affaire à l'éthylamylcétone. S'il en était ainsi, l'oxydation par le mélange chromique devait, d'après la règle de Wagner (1), fournir surtout de l'acide caproïque. C'est ce que l'expérience a vérifié.

L'éthylamylcétone forme tout ou plus 0,2 °/₀ de l'essence de lavandes examinée.

A côté du cinéol, les auteurs ont caractérisé le bornéol d. Il existe dans l'essence de lavandes aussi bien à l'état libre que sous forme d'acétate.

Il en est de même du géraniol qui se trouve dans l'essence sous forme d'alcool libre et aussi d'éthers acétique et caproïque.

En terminant les auteurs signalent un fait particulier dont ils n'ont pas d'explication actuelle : lorsqu'on rectifie les fractions bouillant de 78 à 90° sous 5 millimètres de pression, soit 195 à 205° à la pression ordinaire, on perçoit une odeur vive de formaldéhyde en même temps que le résidu prend, en se refroidissant, l'apparence d'une gelée poisseuse.

Essence de lavandes stoechas. — Examinée par Schimmel et Cie, cette essence provenant de Jaffa (Asie Mineure), présentait les caractères suivants :

Poids spécifique à 15°	0,9266
Pouvoir rotatoire	+ 7°,50'
Solubilité dans 0,7 p. d'alcool à	80 °/₀
Indice d'acidité	2,56
Indice de saponification	20,48

Odeur se rapprochant du romarin ; forte teneur en cinéol.

Essence de leptospermum scoparium. — Décrite par C. E. Atkinson (2), cette essence est obtenue par distillation d'un arbuste néo-zélandais, appelé *manuka* par les indigènes. C'est un liquide brun, à odeur aromatique, mordant et astringent au goût, de poids spécifique faible 0,916 à 12° C. Elle se concrète vers — 17°, et bout entre 223 et 280°, en majeure partie vers 260°.

Essence de marjolaine fausse. — Genvresse et Chablay ont étudié de l'essence provenant d'une labiée, le *calamintha nepeta*, connue à tort, dans le sud de la France, sous le nom de marjolaine (3). Ils ont opéré sur deux essences d'origines différentes qui ont donné les mêmes résultats. A côté de pinène l., ils ont isolé une cétone nouvelle, $C^{10}H^{16}O$, sentant la menthe, bouillant à 208-209° sous 740 millimètres.

Densité à 20°	0,929
n_D à 20°	1,46
α_D à 21° (dans le chloroforme)	+ 11°,10'

Cette cétone, la calaminthone, se combine au bisulfite. Son oxime est en belles aiguilles fondant à 88-89°. La semicarbazone fond à 170°.

L'essence de marjolaine contient en outre un liquide bouillant entre 220 et 225° sous 738 millimètres de pression, dont l'oxime fond à 118-119° et qui, d'après ces caractères, est sans doute de la pouléone (pulégone).

Essence de matico. — Lorsqu'on distille du matico contenant beaucoup de sommités fructi-

(1) *Journ. f. prakt. Chemie*, XLIV (1891) p. 257.
(2) *Pharm. journal*, 1902, p. 369, d'après Schimmel et C°.
(3) *Bulletin Soc. chim.*, 1902, p. 838.

fères, il se dépose au fond du récipient une fraction d'huile plus lourde que l'eau. Cette essence particulière a été examinée par Fromm et van Emster (1). Cette essence, de poids spécifique très élevé, 1,123 à 15° ne contient ni l'asarone, ni le camphre de matico qui se rencontrent dans les essences normales.

La plus grande portion de l'essence a distillé entre 275 et 289° et les auteurs en ont isolé un composé de formule $C^{14}H^{18}O^4$ qu'ils dénomment *éther de matico*. C'est une huile jaune clair, fluorescente, bouillant de 282 à 285°, de poids spécifique 1,136 à 17° C. Particularité à signaler : cet éther, conservé dans l'obscurité, brunit de plus en plus, alors qu'au soleil il conserve sa teinte première.

Oxydé par le permanganate, l'éther de matico fournit un corps neutre, fondant à 88°, que les auteurs ont caractérisé comme aldéhyde. Cet aldéhyde de matico $C^{10}H^{10}O^5$ a été oxydé par l'oxyde d'argent en un acide $C^{10}H^{10}O^6$, fondant à 138°.

Les fractions bouillant entre 275 et 280° ont fourni à l'oxydation, par le permanganate à 2 %, un acide homologue $C^{11}H^{12}O^6$, fondant à 96°.

Tous ces composés paraissent dériver d'un noyau à deux méthoxyles. Les auteurs leur assignent des formules de constitution qui auraient besoin de plus ample contrôle.

Essences de menthe. — Parry (2) et Schimmel et Cie (3), signalent les falsifications les plus éhontées de certaines essences de menthe d'origine américaine. On trouve sur les marchés de Londres et de New-York des essences n'ayant pas plus de 26 à 30 % de menthol total, additionnées d'essences de pétrole, d'huile légère de camphre, etc.

Le Piémont commence à produire des quantités notables d'essences de menthe, dont plusieurs échantillons ont été examinés par C. Ed. Zay (4). Le tableau suivant résume les caractéristiques de ces essences (nos 1 à 3) et de celles de même origine étudiées par Schimmel et Cie.

Numéros	Densité à + 15°	$(\alpha)_D$ à 16°	n_D à 16°	Menthol libre	Menthol éthérifié	Menthol total
1	0,916	— 2°,34′	1,468	45,78 %	9,72	55.5
2	9,9171	— 10°,41′	1,467	51,5 »	7,10	58,6
3	0,9256	— 7°,43′	1,468	38,99 »	6,01	45,0
4	0,9122	— 16°,21′	1,4673	44,61 »	7,89	52,5
5	0,916	— 13°,17′	1,4678	43,41 »	9,66	53,07
6	0,9157	— 12°,34′	1,4678	41,08 »	9,87	50,95

Essence de moutarde. — D'après Gadault, on dose la thiosinamine dans l'essence de moutarde, en laissant en contact pendant 24 heures un poids connu d'essence avec un excès de nitrate d'argent ammoniacal titré. Après séparation du précipité de sulfure d'argent, on neutralise puis acidule légèrement la liqueur à l'acide nitrique et dose l'excès d'argent au sulfocyanate, suivant la méthode de Volhard. Rœser propose de modifier ce procédé en précipitant l'excès d'argent dans la liqueur ammoniacale au moyen de cyanure de potassium titré (5). On emploie plus de cyanure qu'il n'en faut pour fixer tout l'argent, filtre, ajoute quelques gouttes d'iodure de potassium légèrement alcalin et titre l'excès de cyanure au nitrate d'argent.

L'avantage de cette modification ne semble pas bien démontré.

Pipéronal (héliotropine). — Nous résumons ici, sur ce composé, l'un des premiers parfums produits artificiellement, une intéressante étude publiée par Schimmel et Cie (6).

Parmi les six dioxybenzaldéhydes $C^6H^3(OH)^2.COH$, prévues par la théorie, trois ont été obtenues au moyen de la réaction chloroformique de Tiemann et Reimer, en partant des dioxybenzènes correspondants, pyrocatéchine, résorcine et hydroquinone :

$$C^6H^4(OH)^2 + CHCl^3 + H^2O = C^6H^3(OH)^2COH + 3\,HCl$$

Le dérivé protocatéchique est le plus important des trois, étant la substance mère de deux parfums artificiels qui se fabriquent en grand : le pipéronal et la vanilline.

Le pipéronal :

$$C^8H^6O^3 = C^6H^3 \begin{cases} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > CH^2 \\ COH \end{cases}$$

(1) *Berichte d. d. chem. g.* XXXV (1902) 4347.
(2) *Chemist. and Drug.*, 1902, p. 948.
(3) *Berichte*, avril 1903.
(4) *Staz. sperim. agrar ital.*, 35, p. 816, d'après Schimmel, *Bericht*, avril 1903.
(5) P. Rœser. — *Journ. de pharm. et chim.*, VI, 16 (1902), p. 361.
(6) *Bulletin*, avril 1903, p. 138.

ou éther méthylénique de l'aldéhyde protocatéchique se rencontre dans la nature dans l'essence de spirée ulmaire (reine des prés) et dans plusieurs sortes de vanille. Son odeur rappelle le parfum de la fleur d'héliotrope. Il est remarquable qu'au soleil il perd son parfum.

On l'obtient industriellement par oxydation de l'acide pipérique ou, mieux, du safrol ou de l'isosafrol :

$$C^6H^3 \begin{cases} O \\ O \end{cases} \!\!>CH^2 \atop C^3H^5$$

Il est en cristaux incolores brillants, souvent bien développés de plusieurs centimètres de long, brunissant à la lumière, solubles dans 5 à 600 parties d'eau, dans l'éther et l'alcool chaud en toutes proportions. Il fond à 37°, bout à 263°. Il n'offre pas les réactions réductrices pour les sels d'or, de cuivre, d'argent, caractéristiques de la plupart des aldéhydes.

D'après le Dr Ricardo Frignani (1), le pipéronal possède des propriétés antipyrétiques et antiseptiques. On l'administre à doses de 0,12 gr., de trois à quatre fois par jour.

O. Wimmer qui l'a examiné comme antiseptique (2) a reconnu qu'il ralentit ou interrompt les fermentations lactiques, putrides, les digestions artificielles par la pepsine ou le suc pancréatique ; mais il n'agit pas sur les fermentations alcooliques.

Le Dr Heffter a complété ces indications par quelques observations curieuses. Absorbé *per os* ou par injections sous-cutanées, le pipéronal se retrouve dans les urines à l'état d'acide pipérique et d'acide pipéronylurique $C^6H^3(O^2CH^2).COAzH.CH^2.CO^2H$. Ce dernier est en prismes élargis, brillants, fondant à 178°. Chez la grenouille, par injection, le pipéronal agit comme paralysant ; il tue à raison de 2,5 gr. par kilogramme d'animal avec des symptômes qui rappellent ceux de l'empoisonnement par le curare. Ces symptômes sont rapidement amendés et l'animal peut être sauvé même à la dernière extrémité si on lui injecte une petite dose de strychnine. Inversement, le pipéronal agit comme antidote à l'égard de cette dernière.

Essence de poivre. — Cette essence. examinée par Eberhardt en 1887, avait fourni des fractions bouillant de 190 à 310°, faisant présumer la présence d'un sesquiterpène. De fait, O. Schreiner et Edw. Kremers ont réussi à en isoler du caryophyllène, qu'ils ont identifié par son nitrosite bouillant à 43° (3).

Essence de pouliot. — L. Tétry (4) a soumis cette essence à une rectification fractionnée dans le vide, sous une pression de 20 millimètres, avec une colonne Lebel équivalant à 5 boules.

Il a obtenu ainsi 3 portions :

1° Une portion assez forte passant avant 105° ;

2° Une portion faible passant de 105 à 110° ;

3° La partie principale, bouillant de 110 à 112° et constituant la pulégone brute (pouléone d'après l'écriture adoptée par d'autres auteurs).

Il reste au-dessous de 112° un résidu insignifiant...

L'examen de la fraction principale, pulégone brute, a démontré qu'elle contient environ 10 % de menthol et peut-être de l'α ou de la β-isopulégone.

La séparation du menthol a été effectuée par deux procédés différents. La première méthode a consisté à transformer le menthol en benzoate, au moyen de chlorure de benzoyle et de pyridine. Cet éther se sépare ensuite de la pulégone par distillation dans le vide. Suivant la seconde méthode, on a transformé la pulégone et les cétones qui peuvent l'accompagner en oximes dont les points d'ébullition plus élevés permettent d'isoler le menthol dans la portion la plus volatile.

Les autres portions de l'essence ont été rectifiées à trois reprises dans le vide. Elles ont fourni une fraction assez importante bouillant de 60 à 90° sous 20 millimètres et une autre passant de 90 à 110° sous la même pression.

La première a été traitée par le bisulfite de sodium en présence d'alcool pour séparer le plus possible la pulégone qui y restait mélangée. Après avoir enlevé les cristaux du dérivé bisulfitique, l'huile non combinée a été évaporée dans le vide et, après rectification entre 90 et 100°, sous 20 millimètres, elle a été traitée par le chlorhydrate de semi carbazide et l'acétate de sodium en solution alcoolique étendue. Il s'est déposé des cristaux qu'on a identifiés avec ceux de la semi-carbazone de la menthone.

Outre le menthol, l'essence de pouliot contient donc de la menthone.

La portion inférieure de l'essence de pouliot possède une odeur de terpènes. De fait, après plusieurs rectifications sur le sodium, on a pu en isoler un nitrosochlorure, peu abondant, mais très bien cristallisé, fondant à 133° non encore identifié.

---

(1) *New-York medical Record.*
(2) *Thèse inaugurale*, chez Liebreich, Berlin.
(3) *Pharm. Arch.*, 4 (1901), p. 61, d'après SCHIMMEL.
(4) *Bull. Soc. Chim.*, 1902, p. 186.

La très petite quantité de terpènes existant dans l'essence de pouliot n'a pas permis de pousser plus loin ces recherches.

Essence de polygonum persicaria L. — Cette plante (persicaire à feuille de pêcher ?) est fort employée comme remède populaire en Russie. P. Horst (1) en a extrait une petite quantité, environ 1/2 pour mille d'une essence formée en majeure partie d'acides gras. Il y a caractérisé les acides acétique et butyrique par leurs sels d'argent et isolé, de plus, une sorte de camphre cristallisé, le persicariol, dont il n'a pu achever l'étude faute de substance.

Essence de pseudocymopterus anisatus. — Brandel (2) a examiné l'essence d'une plante poussant à l'état sauvage dans l'ouest des Etats-Unis, le *pseudocymopterus anisatus* de Gray. La plante entière fournit très peu d'essence ; celle-ci est localisée dans les fruits qui ont une odeur prononcée d'anis. Le poids spécifique de l'essence 0,978 à 20° C. se rapproche de celui des essences d'anis ; mais le froid ne concrète pas cette huile où domine sans doute le méthylchavicol.

Essence de roses. — La découverte de l'alcool phényléthylique parmi les constituants de l'essence de roses a engagé H. V. Soden et W. Rojahn (3) à entreprendre de nombreuses déterminations de la teneur en cet alcool des essences de roses distillées durant la récolte de 1901. Bien que leur travail ait paru *in-extenso* dans ce recueil, les résultats auxquels ces auteurs sont arrivés sont trop importants pour que nous les passions sous silence dans cette revue. Nous les résumons ici

L'eau condensée provenant de la distillation directe à la vapeur de 50 kilogrammes de roses a été extraite à l'éther. On a obtenu ainsi 37,5 gr. d'huile d'un poids spécifique de 0,944 à 30°. La distillation de cette huile brute par entraînement à la vapeur d'eau, a fourni d'abord environ 10 °/0 du poids primitif en une essence de roses comparable à l'essence ordinaire et contenant, comme celle-ci, très peu d'alcool phényléthylique. Il a passé ensuite, plus lentement, environ 67,5 °/0 de l'huile, tandis que le résidu, non entraînable avec la perte totale, représente environ 23,5 °/0. La partie principale est formée, pour la plus grande partie, d'alcool phényléthylique.

La distillation des pétales isolés des calices a fourni des résultats analogues et l'on a constaté, d'autre part, que les calices distillés seuls, fournissent aussi une petite quantité d'essence.

On peut estimer que l'essence de roses totale, formée de la partie huileuse directement séparée et de la partie extraite à l'éther contient entre 50 et 60 °/0 d'alcool phényléthylique. Comme l'essence commerciale ne tient guère plus de 1 °/0 de cet alcool, il en résulte que la presque totalité en est retenue par l'eau de roses. En appliquant ces chiffres à la récolte moyenne de la Bulgarie, les auteurs calculent que chaque année les roses de ce pays fournissent de 2 à 4 000 kilogrammes d'alcool phényléthylique perdu avec les eaux distillées.

Les chimistes de Schimmel et Cie (4) sont arrivés de leur côté à des résultats analogues. Pour extraire la totalité des constituants essentiels de la rose ils ont traité les fleurs fraîches par l'éther de pétrole. L'extrait à consistance de pommade, de couleur brune, a été entraîné à la vapeur d'eau. Le produit condensé, laiteux, sans séparation d'huile a été extrait par l'éther qui a abandonné à l'évaporation l'essence complète de roses. Celle-ci a été rectifiée et a fourni une fraction passant entre 215 et 218°, formée d'alcool phényléthylique presque pur, représentant 62,5 °/0 de l'essence complète.

Des huiles encore plus riches en alcool phényléthylique ayant été obtenues par la distillation de roses fanées ou salées, la question s'est posée de savoir si cet alcool ne prend pas naissance par un phénomène de survie de la fleur ou par dédoublement d'autres produits existant dans la fleur fraîche. De nouvelles expériences sont nécessaires pour trancher cette question.

Malgré les très nombreux et importants travaux sur l'éssence de roses des chimistes les mieux outillés pour ce genre d'études, il est encore impossible, dans la majorité des cas, de se prononcer de façon certaine sur la pureté ou la falsification d'un échantillon donné.

La plupart des auteurs admettent que l'essence de roses bulgare est presque toujours falsifiée. Cela est devenu un lieu commun, un truisme qui s'appuie autant sur de bonnes comparaisons analytiques que sur de fortes présomptions morales. La Turquie importe une grande quantité d'essence de géranium de l'Inde que l'on a pu suivre à la trace jusque dans les districts producteurs bulgares.

Ce n'est sans doute pas pour s'en parfumer que les Bulgares font achat de cet adultérant type de l'essence ? La notoriété de la falsification est telle par le monde entier que pour relever le bon renom de la production du pays, en l'un de ses principaux articles d'exportation, les autorités bulgares ont pris des arrêtés sévères contre les importateurs et détenteurs de produits pouvant servir à l'adultération de l'essence de roses. Ce que valent de pareilles mesures dans des pays

(1) *Chem. Ztg.*, 25 (1901), 1055.
(2) *Pharm. Review*, 20 (1902), 213.
(3) *Berichte d. d. chem. Ges.*, 34 (1901), p. 2803, et *Moniteur scientifique*, 1902, pp. 767 et 769.
(4) *Berichte*, avril 1902.

de montagnards contrebandiers, on le devine ; mais ne constituent elles pas l'aveu public, officiel de la fraude ?

Il y a des avocats néanmoins pour les plus mauvaises causes et l'on peut lire dans *The Chemist and Druggist* (1), un plaidoyer de J. Parry, en faveur de l'essence de roses bulgares qui serait loin d'être aussi généralement falsifiée que l'ont admis la plupart des auteurs.

Cet article répond à une note de M. Holmès (2) qui tient au contraire que les essences de roses turques ne *peuvent pas* être pures.

Les arguments qu'apportent ces auteurs en faveur de leur thèse ne sont pas nouveaux ; nous pensons inutile de nous y étendre. Il serait beaucoup à souhaiter que, adversaires et champions de la pureté du commerce turc, se missent d'accord pour créer une bonne et scientitique méthode d'analyse de l'essence de roses comme on en possède déjà quelques-unes pour d'autres essences ; mais le problème dans ce cas est particulièrement délicat et pour le moment l'essence de roses reste encore un article qu'il faut acheter de confiance.

Rappelons ici que diverses maisons préparent déjà des compositions qui se vendent sous le nom d'essence de roses artificielle et qui contiennent, en proportions déterminées, les constituants actuellement connus de l'essence de roses. Quelques-uns de ces mélanges sont brevetés (3).

Essence de rue. — A fait l'objet de nombreux travaux depuis deux ans.

Carette (4) a retrouvé dans une essence étudiée par lui la combinaison $C^{18}H^{26}O$ reconnue par Thoms comme produit de condensation du constituant principal de l'essence de rue, la méthyl-n-nonylcétone, avec l'aldéhyde benzoïque. Ce produit fond à 41-42°. Si Thoms indique 44-45°, cela tient, d'après Carette, à ce que le produit examiné pouvait contenir des traces d'un polymère qui fond à 116°.

L'auteur a préparé quelques dérivés intéressants de la méthylnonylcétone (5). En faisant agir sur cette cétone l'acide cyanhydrique, en présence de quelques gouttes d'ammoniaque concentrée, puis chauffant avec de l'acide chlorhydrique, il a obtenu une amide méthylnonylglycolique :

$$C \begin{cases} CH^3 \\ C^9H^{19} \\ CO.\ AzH^2 \\ OH \end{cases}$$

Le nitrile intermédiaire n'a pu être isolé avec des caractères de pureté suffisants pour l'analyse. Il ne peut être distillé, même dans le vide, sans se décomposer en partie.

En le traitant pendant longtemps au bain marie par l'acide chlorhydrique concentré, ce nitrile ou l'amide qui en dérive premièrement se transforme en acide méthylnonyloxacétique, fondant à 46°, et en un acide fondant à 185° qui est sans doute un acide méthylnonylamido-acétique.

La méthylnonylcétone normale a été soumise à la réduction par C. Mannich (6). Elle a fourni l'alcool correspondant, le méthylnonylcarbinol

$$CH \begin{cases} CH^3 \\ C^9H^{19} \\ OH \end{cases}$$

bouillant à 120° sous 14 millimètres de pression.

L'auteur en a préparé les éthers, acétate, benzoate, oxalate, ce dernier fondant à 34°5, phénylcarbaminate, fondant à 36°,5-37°.

Traitée par l'acide sulfurique concentré, la cétone perd les éléments de l'eau et donne l'hydrocarbure non saturé :

$$CH^3.\ CH : CH.\ C^8H^{17}$$

le 2-undécylène, bouillant à 192-193°, en même temps que l'éther :

$$O \begin{cases} CH.\ CH^3(C^9H^{19}) \\ CH.\ CH^3(C^9H^{19}) \end{cases}$$

bouillant à 198-200°.

L'hydrocarbure fixe 2 Br et le bromure obtenu, traité par la lessive de potasse, donne le carbure acétylénique :

$$CH^3.\ C : C.\ C^8H^{17}$$

(1) LX (1902), p. 390. — (2) *Pharm. Journ.*, LXVII (1901), p. 664. — (3) Voir en particulier le brevet Schimmel et Cie. — *Monit. scient.*, brevets de 1902, p. 79. — (4) *Compt. Rend.*, CXXXI (1900), 1225. — (5) *C. R.*, CXXXIV (1902), 477. — (6) *Berichte d. d. chem. G.*, XXXV (1902), 2144 et 3187.

à odeur désagréable, bouillant à 199-201° sous la pression ordinaire, à 81°5 sous 10 millimètres de pression.

La seconde cétone de l'essence de rue, la méthylheptylcétone, a été transformée de même en carbinol correspondant, d'où l'on a dérivé le 2-nonylène :

$$CH^3.\ CH : CH.\ C^6H^{13}$$

bouillant à 147-148°.

En réduisant les oximes dans ces deux cétones Mannich a obtenu les amines correspondantes. Enfin par condensation avec HCl gazeux, il a obtenu des cétones condensées du type :

$$C^{22}H^{42}O = \begin{array}{l} CH : C\begin{cases} CH^3 \\ C^9H^{19} \end{cases} \\ | \\ CO \\ | \\ C^9H^{19} \end{array} \quad \text{ou} \quad C^{18}H^{34}O = \begin{array}{l} CH : C\begin{cases} CH^3 \\ C^7H^{17} \end{cases} \\ | \\ CO \\ | \\ C^7H^{15} \end{array}$$

la première bout à 214-216° sous 10 millimètres de pression;
la seconde à 184-187 sous 14 millimètres de pression.

J. Houben (1) a examiné une essence de rue de provenance allemande, fondant à 9°,3, présentant une fluorescence bleue assez marquée. Il en a extrait à l'acide sulfurique étendu, un composé basique qu'il n'a pu, faute de substances, caractériser complètement mais qui ressemble fort à du méthylanthranilate de méthyle.

Schimmel et Cie (2) avaient déjà fait la même observation et présumé que l'essence de rue contient de l'éther méthylanthranilique ; l'acide qu'ils en avaient tiré fondait à 165-175°, après sublimation à 173°. L'acide méthylanthranilique pur fond à 178-179°.

Houben a isolé, de plus, un acide bouillant à 236-238°, probablement l'acide caprylique et une trace d'un phénol bouillant vers 156°.

De 500 grammes d'essence, il a obtenu 355 grammes de méthylnonylcétone et 12 grammes de méthylheptylcétone. Pour la première, il indique le point d'ébullition 228-230° sous la pression normale, tandis que Thoms le porte à 223-224 et v. Soden et Henle à 230-231. La cétone pure n'est pas fluorescente, contrairement aux indications antérieures (3).

L'auteur a préparé, par réduction de la cétone, le méthyl-n-heptylcarbinol, liquide à odeur agréable, bouillant à 193-194°. En appliquant la méthode de Guignard, réduction par l'iodure de méthylmagnésium, il a obtenu le diméthylheptylcarbinol. Pour les autres dérivés de ces cétones, décrits par Houben, nous renvoyons à son mémoire original.

H. von Soden et K. Henle ont examiné (4) une essence de rue algérienne différente comme caractéristiques physiques des essences d'autres provenances. Leur huile ne se concrétait pas à — 15°. Elle était de couleur jaune non fluorescente, de densité 0,842 à 15°, pouvoir rotatoire — 5°, coefficient de saponification 64.

Le constituant principal est la méthylheptylcétone, tandis que l'homologue méthylnonylcétone n'est présent qu'en proportion très faible.

F. B. Power et H. Lees (5) ont travaillé sur une essence de même provenance sans doute, à en juger d'après les caractères physiques. Par agitation avec de l'acide sulfurique étendu, ils en ont extrait un corps basique en trop minime quantité pour une étude détaillée, qui rappelle l'odeur de la quinoléine. Ils ont isolé de plus un peu d'acide salicylique, provenant sans doute du salicylate de méthyle qu'ils ont également caractérisé dans leur produit.

La saponification des fractions bouillant entre 165 et 170° leur a donné de l'acide valérianique.

Le pinène *l.*, le limonène et le cinéol ont été caractérisés par leurs nitrosochlorures et leurs nitrolpipérides.

Enfin les deux alcools secondaires correspondant aux cétones méthylnonylique et méthylheptylique ont été trouvés à l'état libre.

Essence de sauge. — En fractionnant une essence de sauge allemande, H. Seyler (6) a obtenu environ 1 1/2 °/0 de produits de tête bouillant au-dessous de 155°. Par des fractionnements répétés sur du sodium, il en a séparé trois produits dont le plus abondant, bouillant de 142 à 145° représenterait un hydrocarbure nouveau, le salvène $C^{10}H^{18}$. Ce liquide a pour densité à 20°C. 0,80; il est légèrement dextrogyre + 1°40'.

(1) *Berichte d. d. ch. G.*, XXXV, p. 3587.
(2) *Berichte* d'octobre 1901.
(3) Voir notamment Dupont, Charabot et Pillet, « les huiles essentielles », p. 283.
(4) *Pharm. ztg.*, XLVI (1901), p. 277.
(5) *Journ. ch. soc.*, LXXXI (1902), p. 1585.
(6) *Berichte d. d. ch. G.*, XXXV (1902), p. 550.

Oxydé par le permanganate, il a donné un acide $C^{10}H^{16}O^2$ probablement identique à l'acide β-tanacétonique.

Essence de Santal. — On sait combien est fréquente la falsification de l'essence de santal d'Orient par l'essence de cèdre. D'après Potvliet [1], la détermination des constantes physiques ne suffit pas pour déceler la fraude et le dosage direct du santalol donne la seule garantie efficace de pureté de l'essence de santal.

L'auteur a examiné un grand nombre d'essences distillées par lui et les teneurs en santalol qu'il a obtenues ont varié de 93,5 à 97,7 %. Il considère 92,5 % de santalol comme la limite inférieure exigible en même temps que les caractéristiques suivantes :

Poids spécifique à 15°	= 0,975 à 0,985
Pouvoir rotatoire α_D	= — 17 à — 20°

solubilité à 20°C. dans 4 à 4 1/2 volumes d'alcool à 70 %.

Essence de sandaraque. — Henry [2] a préparé une solution alcoolique de cette résine et après avoir neutralisé la liqueur avec un léger excès de lessive de potasse, il a distillé l'alcool et repris le résidu par l'eau et l'éther. L'extrait éthéré a été fractionné. Dans les portions les plus légères, l'auteur a reconnu la pinène *d.* pouvoir rotatoire + 18°27'. Plus tard, il a passé un hydrocarbure bouillant entre 260 et 288° de densité 1,5215 à 15°C., indice de réfraction = 1,5215. Ce corps semble appartenir à la classe des diterpènes ; il ne se combine ni au gaz chlorhydrique ni au chlorure de nitrosyle.

Essence de serpentaire. — (Asarum canadense). Asaret du Canada. B. Power a repris, en collaboration avec B. Lees [3], l'étude de cette essence qu'il avait déjà examinée il y a quelques années. Les constituants reconnus sont :

1° un phénol $C^9H^{12}O^2$;
2° du pinène, probablement sous les modifications *d.* et *l.* ;
3° le linalol *d.* ;
4° le bornéol *l.* ;
5° le terpinéol *l.* ;
6° le géraniol ;
7° l'éther eugénolméthylique ;
8° une huile de couleur bleue, oxygénée, offrant les caractères d'un alcool ;
9° une lactone $C^{14}H^{20}O^2$;
10° de l'acide palmitique ;
11° de l'acide acétique ;
12° un mélange d'acides gras que l'on n'a pu séparer.

Le constituant spécifique, l'éther eugénolméthylique, forme les 37 % de l'essence ; les autres éthers calculés en acétate d'alcools $C^{10}H^{18}O$ en composent les 27,5 %. La teneur totale en alcools a été trouvée égale à 34,9 % d'où l'on déduit environ 13,3 % d'alcools libres.

E. R. Miller a étudié l'essence fournie par les feuilles et surtout les racines d'une autre serpentaire, l'*asarum arifolium*, dont l'odeur rappelle celle de l'essence de sassafras. La plante, commune dans l'Amérique du Nord, fournit de 7 à 7 1/2 % d'une huile plus lourde que l'eau, à goût très amer [4].

Elle se colore peu à peu à l'air en jaune orangé et se dissout, à l'instar de l'essence de sassafras, en rouge foncé dans l'acide sulfurique. L'acide nitrique l'attaque avec énergie en la résinifiant ; de même le brome agit avec vivacité.

Poids spécifique compris entre	1,0585 et 1,0613
Pouvoir rotatoire	— 2°,55' à — 3°,7'
Réfraction à 20°	1,53106 à 1,53187

Sous 22 millimètres de pression l'essence passe pour la plus grande part entre 55° et 179°.

Le constituant principal est le safrol.

On a reconnu de plus le pinène *l.*, l'eugénol et une petite proportion d'un autre phénol qui se colore en vert par le chlorure ferrique ; enfin le méthyleugénol, le méthyliso-eugénol et l'asarone.

Essence de thym. — A fait l'objet d'une intéressante étude de Jancard et Satie [5]. Les essences de thym sont estimées d'après leur teneur en thymol que l'on admet varier de 25 à 30 %. Les auteurs ayant constaté que des essences absolument pures peuvent ne contenir que 5 % en-

(1) Cité par Schimmel et Cie. — *Bericht* d'octobre 1901.
(2) *Journ. chem. Soc.*, LXXIX (1901), 1149.
(3) *Journ. chem. Soc.*, LXXXI (1902), 59.
(4) *Archiv. de Pharm.*, CCXL (1602), p. 371, cité par Schimmel.
(5) *Bull. Soc. chim.*, III, XXV (1901), p. 893.

viron de phénol, alors que d'autres échantillons en contiennent jusqu'à 60 %, ont recherché la cause de ces variations.

Ils ont reconnu qu'à la distillation par la vapeur d'eau les portions phénoliques ne passent qu'à la fin. Si l'on fractionne les produits condensés, on voit se produire des variations de l'ordre de celles que rapporte le tableau ci-dessous :

Numéros de la fraction	Poids spécifique à 10° C	Pouvoir rotatoire tube de 100 millimètres	Solubilité dans l'alcool à divers degrés	Teneur % en phénols
1	0,862	+ 3°	90°- 4 1/2 parties	5,0 %
2	0,870	+ 2°,03	90°- 4 »	15 »
3	0,881	+ 0°,40	90°- 0,5 »	20 »
4	0,910	— 1°,30	80°-11 »	35 »
5	0,955	— 3°,12	— 1,8 »	67 à 70 %
6	0,976	— 1°,30	— 1,8 »	90 %
7	0,980	0	— 1,5 »	90 à 92 %
8	0,9805	0	— 1,5 »	95 %

Avec les mêmes plantes on obtiendra des essences plus ou moins riches en phénols suivant la manière dont la distillation a été conduite. Les auteurs ont vérifié cette conclusion pour l'essence d'Ajowan. Ils rappelent qu'ils ont déjà montré pareil comportement pour la lavande dont la teneur en éthers dépend principalement de la marche de la distillation (1).

Essence de tubéreuse (2) – En distillant à la vapeur 100 grammes d'extrait de pommade de tubéreuse, les chimistes de la maison Schimmel ont obtenu environ 5 grammes d'une huile possédant l'odeur caractéristique de la tubéreuse. La fluorescence bleue de cette essence paraît due à de l'éther méthylanthranilique. On a pu caractériser d'autre, part, le benzoate de méthyle. Dans la fraction bouillant vers 140°, sous 5 millimètres de pression, les auteurs ont vainement recherché la cétone que Verley a isolée (3) de la tubéreuse et dénommée tubérone. Ils n'ont pas réussi à transformer cette fraction en une oxime liquide ou solide.

Essence de Verveine. — L'essence, distillée à Grasse, de la *Verbena triphylla*, a été analysée par E. Theulier (4). Les feuilles fraîches donnent 0,072 % d'une huile jaune clair, dont l'odeur rappelle le parfum de l'essence de lemongrass et dont le citral 20,8 % forme également le constituant essentiel.

Densité de l'essence	=	0,919 à 15°
Pouvoir rotatoire.	=	— 16°,20′

la teneur en éthers, calculée en acétate de linalyle, a été trouvée = 11,2 %.

L'essence de Verveine ne se dissout pas dans l'alcool à 80 %, mais elle donne une liqueur claire avec son volume d'alcool à 90 %. En ajoutant plus d'alcool, ou en refroidissant fortement, on détermine la séparation de petits cristaux blancs qui, purifiés par plusieurs cristallisations dans l'alcool, fondent à 62°5 et représentent sans doute une paraffine.

L'auteur a de plus caractérisé le limonène *l.*, le géraniol et un sesquiterpène non identifié.

Essence de Vétyver. — Le même auteur (5) a étudié l'essence fournie par les racines de l'*andropagon muricatus* des Indes (Iwarancusa ou kuskus); le rendement est très variable suivant la grosseur des racines et leur état de conservation ; il a varié, dans les distillations faites à Grasse, de 0,1 à 0,3 %.

L'essence obtenue est plus lourde que l'eau :

1,0115 à 16°C. et 1,0091 à 20°C.

Le pouvoir rotatoire n'a pu être pris directement en raison de la forte coloration vert-brun de l'essence. En la diluant dans 4 parties d'alcool — 2 centimètres cubes d'essence pour 10 centimètres cubes de volume total — on a trouvé une rotation de 34°40′ à 15°C. de 35°40′ à 20°C., calculée pour l'essence pure.

Solubilité complète dans 1 volume 1/2 d'alcool à 80 %.

L'acidité est très marquée, indice moyen	=	32,5
Indice de saponification totale	=	44,4
Indice correspondant aux éthers seuls	=	11,9

(1) *Ibid.*, XXIII (1900), p. 549.
(2) Schimmel's Bericht, avril 1903, p. 74.
(3) *Bulletin Soc. chim.*, XXI (1899), p. 307.
(4) *Bulletin Soc. chim.*, XXVII (1902), p. 1013.
(5) *Ibid.*, XXV (1901), p. 454.

L'acide libre n'a pu être identifié ; il est plus lourd que l'eau et correspond peut-être à un alcool sesquiterpénique. Il est à noter qu'après traitement à la potasse, l'odeur de l'essence disparaît en grande partie ; son parfum particulier serait donc dû à un éther ou à un acide.

Pour comparaison, l'auteur a étudié l'essence de vétyver de Bourbon. Le tableau suivant compare leurs propriétés :

	Essence distillée à Grasse	Essence de Bourbon
Poids spécifique à 20°	1,0091	0,986
Pouvoir rotatoire à 20°	+ 35°,10'	+ 28°
Indice de saponification	44.4	18,3
» d'acidité	32,5	6,2
» d'éthérification	11,9	12,1

La distillation fractionnée sous 25 millimètres de pression a fait ressortir des différences de quantité et de qualité entre les portions correspondantes des deux essences. Ainsi à 185° l'essence de Bourbon ne laisse que 11 % de résidu, tandis que l'essence de Grasse en a encore près de 55 % et laisse encore à 210° un résidu très coloré de consistance poisseuse.

L'auteur suppose que ces différences sont dues à une mauvaise distillation de l'essence Bourbon, ou, plus probablement, à une oxydation des constituants essentiels de la racine séchée et transportée en Europe. En réalité, les deux essences paraissent contenir les mêmes constituants mais en proportions diverses.

Genvresse et Langlois [1] arrivent aux mêmes conclusions : ils ont isolé des deux essences un sesquiterpène $C^{15}H^{24}$, bouillant à 262-263° sous 740 millimètres — densité à 20° = 0,932 ; pouvoir rotatoire = 18°19' à 15° en solution chloroformique ; poids moléculaire trouvé 197 au lieu de 204 nombre théorique. Ce sesquiterpène n'a pu être identifié avec aucun des hydrocarbures de cette classe connus. Les auteurs le dénomment vetyvène.

L'éther, qui possède l'odeur spécifique du vétyver, bout vers 100° sous 10 millimètres de pression. Il se saponifie facilement, même à l'eau, en donnant un alcool sesquiterpénique $C^{15}H^{26}O$ et un acide qui serait $C^{15}H^{24}O^{4}$, sirupeux, incristallisable.

Le vetyvénol alcool, bout à 170-175° sous 10 millimètres. Il n'a point d'odeur ; densité 1.011 à 20° ; pouvoir rotatoire + 53°43' en solution alcoolique.

La constatation que l'odeur spécifique de l'essence de vétyver est due à un éther qui se saponifie facilement offre un grand intérêt pour le producteur de cette essence. On obtiendrait sans doute de meilleurs produits par extraction au moyen de solvants volatils.

Essence d'ylang-ylang. — G. Darzens [2] a repris l'étude de cette essence dans le but de déterminer la nature des phénols dont la présence a été signalée par Reychler. Il a réussi à caractériser, dans la portion phénolique, le paracrésol, soit libre, soit engagé dans une combinaison facilement dédoublable par les lessives alcalines, peut-être à l'état d'acétylparacrésol. De fait, les têtes de rectification de l'essence d'ylang, où il est facile de retrouver en plus grande abondance le phénol et l'acide acétique, ont une odeur qui rappelle celle de l'acétylparacrésol.

A la liste des constituants déjà déterminés de cette essence, acide benzoïque, acide acétique avec traces d'acides gras supérieurs, alcools terpéniques, linalol et géraniol, cadinène et éther méthylique du paracrésol (Reychler) paracrésol libre ou acétylparacrésol (Darzens), les chimistes de Schimmel et Cie [3] ont ajouté l'iso-eugénol, caractérisé par ses dérivés acétylé et benzoylé ainsi que l'acide salicylique et l'alcool benzylique [4].

Les éthers méthylique et benzylique de l'acide benzoïque et de l'acide salicylique paraissent jouer un rôle non négligeable dans le parfum de l'essence d'ylang et de l'essence voisine de Cananga.

La dernière contient une petite quantité de pinène *l.* qui, suivant toutes probabilités, existe aussi dans l'essence d'Ylang. Enfin des deux essences les auteurs ont isolé une cétone, non encore caractérisée, à odeur particulière, bouillant entre 145 et 148°, et dont ils poursuivent l'étude.

---

(1) *Bulletin soc. chim.*, XXVII (1902), p. 838 et 1013.
(2) *Bull. soc. chim.*, XXVII (1902), p. 83.
(3) *Berichte* d'octobre 1901, p. 57.
(4) En examinant les eaux distillées de l'Ylang-Ylang, en provenance de Manille, v. Soden et Rojahn y ont trouvé une quantité notable d'alcool benzylique (*Berichte d. d. chem. G.*, XXXIV (1901), p. 2809).

PROGRÈS RÉALISÉS DANS LE DOMAINE DES MATIÈRES COLORANTES EN 1902

Par **M. Wahl**.

(*Suite et fin*) (1).

Les travaux de Baeyer et de ses élèves, sur la constitution des colorants du groupe de l'indigo semblaient avoir résolu définitivement cette question. Cela paraissait d'autant plus certain, que cette longue étude a finalement abouti à la synthèse de l'indigotine mise industriellement en pratique de divers côtés. Cependant, il résulte de nouvelles recherches effectuées indépendamment les unes des autres et dans un but différent, par M. Vaubel (2) et par M. Maillard (3) que la formule de l'indigotine et celle de l'indirubine doivent être doublées. Les relations qui existent entre l'indigotine et l'indirubine ainsi envisagées, ne sont pas encore nettement établies. Y a-t-il là des isoméries géométriques qui produisent cette coloration bleue ou rouge, où bien ces isoméries se compliquent-elles d'isoméries de structure, c'est ce qui n'est pas encore défini.

Quoiqu'il en soit, il reste établi que l'indigotine n'est pas $C^{16}H^{10}Az^2O^2$ mais $C^{32}H^{20}Az^4O^4$. La manière dont ces deux molécules se trouvent réunies est encore inconnue. On peut supposer que les liaisons se font par les atomes de carbone, par exemple.

$$\begin{array}{ccccc} C^6H^4\!\!\left\langle\begin{matrix}CO\\AzH\end{matrix}\right\rangle\!\! & C & - & C & \!\!\left\langle\begin{matrix}CO\\AzH\end{matrix}\right\rangle\!\! C^6H^4 \\ & | & & | & \\ C^6H^4\!\!\left\langle\begin{matrix}CO\\AzH\end{matrix}\right\rangle\!\! & C & - & C & \!\!\left\langle\begin{matrix}CO\\AzH\end{matrix}\right\rangle\!\! C^6H^4 \end{array}$$

en formant un noyau tétracarbonique saturé ; mais quelque vraisemblable que puisse être cette manière de voir, elle n'est démontrée par aucun fait expérimental.

Les efforts qui ont été faits dans la préparation de l'indigo durant cette année peuvent se résumer facilement. On peut dire qu'on a surtout cherché à améliorer le rendement en indigo dans l'ancienne réaction de Neumann qui consiste à fondre le phénylglycocolle avec les alcalis et on a obtenu des progrès très considérables.

Ces conditions réalisées on s'est occupé de trouver un moyen pratique de préparation du phénylglycocolle et de ses dérivés. Enfin, on a tenté de remplacer l'acide anthranilique par de ses produits de substitution plus aisément transformables en indigotine. Les anciennes synthèses : celle au sulfure de carbone de Sandmeyer, et celle à l'aldéhyde orthonitrobenzoïque semblent n'avoir pas rendu ce que l'on attendait d'elles.

Préparation du phénylglycocolle. — La préparation du phénylglycocolle par la réaction de l'aniline sur l'acide monochloracétique donne de mauvais rendements, (environ 40 °/0 de la théorie). Les conditions de cette réaction ont été étudiées par l'Aktiengesellschaft de Berlin (4) ; il résulte de ces recherches que le rendement est considérablement augmenté lorsque l'on effectue cette réaction dans les proportions de 1 molécule d'acide monochloracétique pour 3 molécules d'aniline en milieu alcoolique.

Il se forme dans ces conditions le sel d'aniline du phénylglycocolle

$$CH^2.\ Cl.\ COOH + 3\,C^6H^5.\ AzH^2 = C^6H^5.\ AzH.\ CH^2.\ COOH.\ AzH^2.\ C^6H^5 + C^6H^5.\ AzH^2.\ HCl$$

Un autre procédé repose sur l'action simultanée des cyanures, et de l'aldéhyde formique sur l'aniline (5).

$$C^6H^4.\ AzH^2. + H.\ COH + CAzK + H^2O = C^6H^5.\ AzH.\ CH^2.\ CO^2K + AzH^3.$$

On voit que ces méthodes emploient comme matière première l'aniline, et comme terme ultime, le benzène, tandis que la Badische Anilin und Sodafabrik part de la naphtaline pour arriver à l'acide anthranilique. On peut se demander (en admettant que ces procédés em-

(1) Voir *Moniteur scientifique*, octobre, 1903, p. 705.
(2) Vaubel. — *Chem. zeit.*, XXV, n° 61.
(3) Maillard. — *Bull. soc. chim.*, 1903.
(4) Aktiengesellschaft, brevet français 32253, 20 juin 1902.
(5) Compagnie parisienne, brevet français, 315940, 14 novembre 1901.

ployant l'aniline comme matière première puissent devenir économiques) si la production de benzène dans le monde serait suffisante. Cette question a été envisagée par M. Bucherer ([1]) qui arrive à ces conclusions :

La consommation annuelle d'indigo est de 5 millions de kilogrammes. En partant de 78 kilogrammes de benzène, on peut obtenir en indigotine titrant 100 %.

131	kilogrammes en admettant un rendement théorique.		
65,5	»	de	50 %
47,7	»	»	33 »
32,75	»	»	25 »

ce qui ferait une consommation de benzine respectivement de 3, 6, 9, et 12 millions de kilogrammes. D'après M. Brunck ([2]) la production de benzine est de 24 millions de kilogrammes ; mais elle pourrait être augmentée sans difficulté si le besoin s'en faisait sentir d'environ 1/3 soit de près de 10 millions de kilogrammes. Il semble donc, que le jour où l'on aura trouvé un procédé économique pour transformer le benzène en indigo, on pourra être certain de ne jamais manquer de matière première ; le procédé à la naphtaline et à la phtalimide pourrait alors se trouver sérieusement menacé.

Réaction de Neumann (Phénylglycine. ⟶ Indigo). — La réaction de Neumann, qui consiste à fondre le phénylglycocolle avec les alcalis caustiques donne un rendement de 8 à 10 % par suite de la température élevée à laquelle il faut chauffer. On a songé à remplacer les alcalis par les amidures alcalins ([3]), la réaction peut s'effectuer à basse température, car l'amidure de sodium fond déjà à 120°. Il se dégage de l'ammoniaque d'après :

$$C^6H^5.\ AzH.\ CH^2.\ CO^2Na + AzH^2Na = C^6H^4{<}\begin{matrix}AzH\\CO\end{matrix}{>}CH^2 + Na^2O + AzH^3$$

à la place de phénylglycine, on peut employer, un dérivé orthocarboxylé, tel que le phénylglycide de la phénylglycine :

$$C^6H^5 - Az{<}\begin{matrix}CO - CH^2 - AzH - C^6H^5\\CH^2 - COOH\end{matrix}$$

qui donne de l'indoxyle déjà à 125° avec de bons rendements ([4]).

Les amidures de sodium ne sont pas indispensables, les métaux alcalins seuls, ou à l'état d'alliages, les alcoolates alcalins eux-mêmes appliqués à la réaction de Neumann améliorent également les rendements ([5]), il en est de même des métaux alcalino-terreux ([6]). Il est à remarquer que si l'on chauffe les composés renfermant le groupement :

$$R - AzH - CH^2 - CO$$

dans lesquels R est un radical aromatique, avec les bases alcalino-terreuses, la quantité d'indol formé est plus considérable que dans la fusion avec les alcalis ([7]).

Acide anthranilique et dérivés. — L'acide anthranilique est une matière première précieuse, car le phénylglycocolle o-carbonique qui en dérive peut être transformé en indigo d'une manière plus avantageuse que le phénylglycocolle lui-même. La préparation devenue industrielle est celle décrite par la Badische Anilin und Sodafabrik à l'aide de la phtalimide que l'on soumet à la réaction de Hoffmann.

On a proposé de le préparer sans passer par la phtalimide ; au moyen de l'acide phtalylhydroxamique ([8]) obtenu dans l'action de l'hydroxylamine sur l'anhydride phtalique :

$$C^6H^4{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}O + AzH^2OH = C^6H^4{<}\begin{matrix}CO - AzH.\ (OH)\\COOH\end{matrix}$$

Cet acide traité par un alcali caustique se transforme en acide anthranilique.

$$C^6H^4{<}\begin{matrix}CO - AzH(OH)\\COOH\end{matrix} + NaOH = NaHCO^3 + C^6H^4{<}\begin{matrix}AzH^2\\COOH\end{matrix}$$

Il est certain que ce procédé ne peut avoir de chance de réussite que si l'on peut se procurer l'hydroxylamine à un prix suffisamment bas.

(1) *Zeitschr. f. Textil. et Farbenchemie* t. I, p. 303 (1902).
(2) Brunck. — *D. ch. G.* t XXXIII, p. 77
(3) *Deutsche Gold und Silberscheide Anstalt*, brevet anglais, 13059 26 juin 1901.
(4) Farbwerke Hœchst, brevet anglais 16875, 22 août 1901.
(5) Aktiengesellsch. Brevet français 322530, 20 juin 1902.
(6) Badische, brevet français 319670, 17 mars 1902.
(7) Badische, brevet anglais 14606, 30 juin 1902.
(8) Compagnie parisienne, brevet français 318050, 24 janvier 1902.

Enfin on a songé à remplacer le phénylglycocolle par l'acide méthylanthranilique qui lui est isomère. En effet.

$$C^6H^5 - AzH - CH^2 - COOH \quad \text{et} \quad C^6H^4 \langle {}^{AzH.\,CH^3}_{COOH}$$

ont la même composition. On fond ce composé avec les amidures métalliques additionnés d'alcali, et on obtient l'indoxyle ([1]). On peut encore remplacer l'acide méthylanthranilique par des dérivés acidylés tels que l'acide acétyle ou formylméthylanthranilique ([2]), la fusion s'opère aussi avec avantage à l'aide des alliages des métaux alcalins et des métaux lourds. Ces dérivés formylés eux-mêmes s'obtiennent lorsqu'on oxyde le méthylate de quinoléine par les permanganates ([3]).

$$C_9H_7Az\langle {}^{CH^3}_{Cl} + H^2O + O^5 = HCl + H^2O + CO^2 + C^6H^4\langle {}^{COOH}_{Az\langle {}^{CH^3}_{CHO}}$$

On obtient aussi de l'indoxyle en fondant avec les alcalis et les amidures alcalins, la phénylhydantoïne ou ses homologues ([4]).

On a également songé à transformer l'indol en indoxyle par une oxydation directe, cette oxydation a été déjà signalée par Nencki (D. ch. G. t. VIII, p. 727) qui employait l'ozone. Les rendements étaient très mauvais ; au contraire, sous l'influence de l'oxygène activé dont il a été question au début de cette revue, l'oxydation se fait bien, l'acide de Caro, convient paraît-il très bien ([5]). Il n'en n'est pas moins vrai, que la matière première, l'indol est un produit encore relativement difficile à se procurer.

Enfin signalons encore, que l'indigo synthétique industriel, n'est jamais pur, il contient de l'indirubine à côté d'autres matières soit minérales, soit organiques. Voici quelques analyses effectuées sur des échantillons industriels par MM. Möhlau et Zimmermann ([6]),

	Indigo	
	de Hoechst (1902)	de la Badische (1897)
Humidité	0,07 %	0,37 %
Cendres	0,43 »	1,86 »
Corps organiques insolubles	0,26 »	1,10 »
Indigotine	92,01 »	92,99 »
Iudirubine	7,23 »	3,68 »
	100,00 %	100,00 %

Pour le purifier, on le soumet à des lavages répétés à la pyridine ou avec des bases pyridiques ([7]).

Pour ce qui concerne les autres procédés bien connus de préparation de l'indigo, nous mentionnerons un intéressant article de M. Sandmeyer sur la synthèse au sulfure de carbone ; cet article ne peut se résumer ici, nous renverrons le lecteur au mémoire original ([8]).

L'aldéhyde orthonitrobenzoïque se condense avec l'acétone et la combinaison de l'orthonitro phényllactylcétone avec le bisulfite constitue le sel d'indigo.

La maison Kalle a réussi à isoler cette cétone à l'état pur, en se basant sur sa solubilité dans certains acides sulfoniques des phénols, et elle livre le produit au commerce sous le nom de *sel d'indigo T* ([9]).

Dérivés halogénés. — Depuis longtemps l'on a préparé des indigos chlorés ou bromés, en condensant l'aldéhyde orthonitrobenzoïque halogénée avec l'acétone ; ces indigos se distinguent de l'indigo ordinaire par des nuances plus violettes ou plus vertes et par la facilité plus ou moins grande avec laquelle ils se laissent réduire.

(1) Compagnie parisienne, brevet français, 317081, 20 décembre 1901.
(2) Compagnie parisienne, brevet français, 317082, 20 décembre 1901.
(3) Compagnie parisienne, brevet français, 317122, 21 décembre 1901.
(4) Meister Lucius, DRP. 132477, 25 août 1901.
(5) Badische, DRP. 130621, 13 avril 1901.
(6) *Zeitschr. f. Farben u. Textil Chem.*, t. II, p. 190 (1903).
(7) Farbwerke Hœchst, DRP. 134139, 26 septembre 1901.
(8) Sandmeyer. *Zeistchr. f. Farben u. Textil Chemie*, 1903.
(9) Kalle, brevet français 325109, 11 août 1902.

On obtient les dérivés halogénés en faisant agir le chlore ou les composés susceptibles d'en dégager sur l'indigo ou sur le bromo indigo (1), on peut d'abord préparer l'indoxyle halogéné en traitant l'indoxyle par les halogènes (2). Ces indoxyles substitués se transforment ensuite facilement en les indigos correspondants, pour cela il suffit de les oxyder ou de les condenser avec une nouvelle molécule d'indoxyle halogéné ou non (3) Enfin la bromuration de l'indigo peut s'effectuer dans d'autres conditions très variées : par exemple, en le mélangeant d'abord avec de l'amidon (4) ou en le soumettant à l'action du brome en vapeur (5) ou encore en bromant le leuco-indigo (6).

Parmi les perfectionnements dans l'emploi de l'indigo en teinture, nous signalerons un procédé permettant de le conserver en poudre ne s'agglomérant pas, il suffit de le mélanger à de l'amidon (7).

Les nouveaux procédés de réduction à l'état de leuco, sont nombreux, on a recommandé, l'électrolyse en présence de sulfites (8), la réduction au moyen de poudre de zinc et d'ammoniaque de la maison Flick (DRP. 131118, 20 juillet 1900), à une température relativement basse (DRP. 131245, des mêmes).

Enfin un nouveau procédé de teinture en cuve consistant à teindre en cuve acide, a été décrit par les Farbwerke Hœchst et par la Badische, on neutralise l'alcalinité des cuves au moyen d'acide borique, (brevet autrichien) ou bien à l'aide d'acides minéraux en ajoutant de l'amidon qui empêche l'indigo blanc de se précipiter.

Colorants sulfurés.

Le premier colorant appartenant à ce que l'on est convenu d'appeler, colorants sulfurés, date de 1873. C'est le cachou de Laval découvert par Croissant et Bretonnière en chauffant du son ou de la sciure de bois avec du sulfure de sodium. Il fallut 20 ans, jusqu'à ce que ce procédé de préparation de colorants directs attirât de nouveau l'attention des chimistes. En effet, c'est en 1893, qu'apparaissent les colorants Vidal, obtenus en faisant agir le soufre et les sulfures sur des mélanges variés de paradiamines et d'amidophénols ou de diphénols en présence ou en l'absence d'ammoniaque Depuis cette époque, lorsqu'on a eu reconnu les qualités précieuses de ces produits tant au point de vue de leur solidité exceptionnelle qu'à celui de leur facile préparation, ce groupe de colorants a pris une extension prodigieuse comparable à celle du groupe des azoïques. Le nombre de brevets relatifs aux colorants sulfurés est actuellement déjà si grand, qu'il est impossible de les passer en revue individuellement. Nous nous contenterons pour cette fois, d'essayer de dégager de leur étude quelques considérations d'ordre général relatives à leur préparation et à leurs propriétés. Et cela paraît d'autant plus suffisant que l'on ne connaît encore presque rien de la constitution et même de la composition centésimale de ces produits ; il est même certain que la plupart d'entre eux ne constituent pas une individualité chimique définie mais qu'ils sont formés de mélanges complexes dont les proportions varient avec les conditions de leur préparation.

En examinant les brevets d'une manière générale on voit que la substance mère, qui constitue le squelette de tous les colorants sulfurés est la diphénylamine plus ou moins substituée. Ces dérivés de la diphénylamine s'obtiennent industriellement de plusieurs manières aujourd'hui classiques.

1° On soumet les indamines ou les indophénols à l'action des réducteurs ; il y a fixation de 2 atomes d'hydrogène et formation de diphénylamines substituées.

$$AzR'R'' - ⬡ - Az = ⬡ = AzR + H^2 =$$

$$AzR'R'' - ⬡ - AzH - ⬡ - AzHR$$

2° On condense une amine aromatique substituée avec un dérivé chloré du benzène renfermant à côté du chlore, des groupements négatifs capables d'augmenter l'aptitude réactionnelle

(1) Rahtjen, DRP. 139838, 11 mai 1901.
(2) Badische, DRP. 131401, 25 avril 1901.
(3) Badische, DRP. 132266, 16 mai 1901.
(4) Compagnie parisienne, brevet français 322198, 17 juin 1902.
(5) Compagnie parisienne, brevet français, 322348, 14 juin.
(6) Badische, brevet français, 322864, 7 juillet 1902.
(7) Badische, brevet anglais, 1789, 22 janvier 1902.
(8) Farbwerke Hœchst, DRP. 139567, 7 février 1902.

de l'atome de chlore. Par exemple le dinitrochlorobenzène 1,2,4, remplit parfaitement cette condition.

$$AzO^2 - C_6H_3(AzO^2) - Cl + AzH^2 - C_6H_4X = HCl + AzO^2 - C_6H_3(AzO^2) - AzH - C_6H_4X$$

3° Quelquefois, il suffit de chauffer certains dérivés amidés polyamidés ou oxyamidés avec leurs chlorhydrates [1] pour provoquer le départ d'ammoniaque et la soudure des deux molécules.

$$OH - C_6H_4 - AzH^2 + AzH^2 - C_6H_4 - OH = AzH^3 + OH - C_6H_4 - AzH - C_6H_4 - OH$$

Lorsqu'on est arrivé par une de ces méthodes à se procurer un dérivé de la diphénylamine, pour le transformer en colorant sulfuré, il existe également certains procédés qui semblent être d'une application générale.

Le procédé le plus simple, consiste à fondre le dérivé de la diphénylamine avec du soufre et un polysulfure alcalin, à des températures variant de 150 à 280°. Ce procédé, en lui-même, peu scientifique et inélégant a été modifié dans sa forme. Au lieu de fondre les ingrédients on se contente de faire bouillir la diphénylamine substituée avec une solution aqueuse ou alcoolique de polysulfure de sodium. Il a été possible dans certains cas d'obtenir ainsi des produits cristallisés.

Un autre moyen pour introduire du soufre dans ces molécules, consiste à faire réagir sur elles le chlorure de soufre.

Disons de suite que ce procédé est rarement suffisant en lui-même ; il faut la plupart du temps faire subir aux produits aussi obtenus le traitement indiqué ci-dessus.

Enfin une autre méthode, qui a pour elle un aspect scientifique dont les autres sont complètement dépourvues, c'est la méthode à l'hyposulfite de sodium. Elle est entièrement calquée sur la réaction qui fournit le bleu méthylène.

Quand on oxyde une paradiamine ou un p-amidophénol en présence d'une molécule d'hyposulfite de sodium, il se fait un acide thiosulfonique répondant à la formule générale :

$$AzR^2 - C_6H_3(AzH^2) - S - SO^3H$$

et qui oxydé en présence d'une amine ou d'un phénol fournit un acide indamine ou indophénol-thiosulfonique.

Celui-ci bouilli avec un acide donne un bleu méthylène, c'est-à-dire une thiazine.

Il résulte des recherches entreprises à la Clayton-Aniline C° sous la direction de M. Green qu'en employant un excès d'hyposulfite, pouvant aller jusqu'à 3 ou 4 molécules, et un excès correspondant d'oxydant, il se forme des acides di et polythiosulfoniques conduisant à des colorants analogues sinon identiques aux colorants sulfurés ordinaires.

Ces considérations établies nous allons passer rapidement en revue les brevets les plus intéressants se rattachant à divers procédés.

Méthode de fusion avec les sulfures. — 1° Des dérivés de la diphénylamine.

Depuis l'apparition du noir immédiat de Cassella et Cie, obtenu en fondant avec le soufre et les sulfures l'oxydinitrodiphénylamine, on a préparé les diphénylamines les plus diversement substituées et on les a fondues avec du soufre et des sulfures. Il en résulte des colorants noirs, bleus, bruns, verts, etc. On ne peut pas préciser jusqu'ici la relation qui existe entre la constitution du produit initial et la couleur du produit final.

On obtient également un colorant noir en fondant le dérivé chloré de la dinitrooxydiphénylamine avec $Na^2S + S$ [2], de même en remplaçant l'atome de Cl par le groupe carboxyle, comme dans

$$AzO^2 - C_6H_3(AzO^2) - AzH - C_6H_3(COOH) - OH$$

(1) VIDAL. — *Moniteur scientifique*, 1902, p. 870.
(2) Aktiengesellsch., DRP. 128725, 26 mai 1900.

obtenu en condensant le dinitrochlorobenzène avec l'acide p-amidosalicylique, c'est encore un noir que l'on obtient (1).

La dinitrodioxydiphénylamine (2), la dinitrophényl oxynaphtylamine sulfo (3), la dinitro oxydiphénylamine sulfo-carboxylée (4) etc., fournissent des noirs directs. Ces composés s'obtiennent en condensant le dinitrochlorobenzène respectivement avec le dioxyamidophénol, l'acide amidonaphtolsulfo H, l'acide amido salicylique sulfonique.

On obtient au contraire des bleus, en fondant avec les sulfures et le soufre, les p-monoalkylamido-p-oxydiphénylamines (5) obtenues en réduisant l'indophénol correspondant, les p dialkylamido-p-oxydiphénylamines sulfoniques (6) résultant de l'action des sulfites ou des bisulfites sur les indophénols;

$$AzR^2 - C_6H_4 - Az = C_6H_4 = O$$

la p-diméthyl amidophényl-p-oxymétatolylamine, obtenue en chauffant le p-amidocrésol avec le chlorhydrate de diméthyl-p-phénylènediamine ou en oxydant les deux produits et réduisant l'indophénol (7). Le dérivé isomérique de l'orthotolylamine donne également un bleu. Il semble donc que la position du groupe CH^3 n'influe pas sur la nuance; au contraire la nature du groupe substitué intervient car l'introduction de Cl ou de COOH à la place du CH^3 donne des bleu-verts (8).

Nous avons vu qu'il n'en n'est pas de même pour les amidodiphénylamines non alkylées, qui donnent des noirs quelque soit la nature du groupe substituant. Il résulte des recherches de la maison Cassella que la fusion des dialkylamido oxydiphénylamines fournit un mélange de plusieurs produits, pour isoler le colorant bleu on traite la fonte par le bisulfite et précipite le colorant de la solution sulfitique (9).

Enfin la fusion de l'oxyindamine résultant de l'oxydation de l'o-toluidine et du p-amidophénol donne un bleu pur (10), et tandis que la p-dioxydiphénylamine conduit à des colorants présentant peu d'affinité l'homologue bisupérieur

$$OH - C_6H_4 - AzH - C_6H_2(CH^3)(CH^3) - OH$$

fournit un violet foncé (11).

Il est intéressant de signaler les modifications qui surviennent lorsqu'on varie les conditions de la préparation. Ainsi en fondant les dialkylamido-p-oxydiphénylamines avec du soufre et des sulfures en présence de sels de cuivre, ce n'est plus un bleu mais un vert direct que l'on obtient (12). De même la présence de sels de cuivre modifie quoique d'une manière moins manifeste le colorant résultant de l'oxydinitro diphénylamine sulfo; il se fait un noir intense, tandis que sans les sels de cuivre le colorant est bleu-noir (13). La diméthyl para-amido diphénylaminesulfo :

$$OH - C_6H_4 - AzH - C_6H_3(SO^3H) - Az(CH^3)^2$$

qui fournit dans les conditions ordinaires un bleu, donne en présence des sels de cuivre ou du cuivre métallique un vert intense (14).

On a cherché à régulariser la réaction des polysulfures sur ces diphénylamines, soit en ajoutant un diluant inerte, soit en opérant en milieu alcoolique ou aqueux. Les résultats sont quelquefois différents. La p-amidodinitrodiphénylamine donne des colorants allant du noir au vert olive suivant la température et suivant que la masse est diluée ou non par la glycérine (15).

(1) DRP. 129885, Kalle et Cie, 24 février 1899.
(2) Badische, DRP. 135635, 26 novembre 1901.
(3) Holliday, brevet anglais, 26520, 28 décembre 1901, et Kœchlin, DRP. 131469.
(4) Holliday, brevet anglais, 357, 6 janvier 1902.
(5) Cassella, brevet anglais, 7919, 17 avril 1901.
(6) Geigy, brevet anglais, 12578, 20 juin 1901.
(7) Cassella, brevet anglais, 7726, 15 avril 1901. — (8) Cassella, brevet anglais 7726, 15 avril 1901.
(9) Cassella, DRP. 134947 ; 135952, 136188.
(10) Cassella, brevet anglais, 58, 1er janvier 1902.
(11) Cassella, brevet anglais, 4653, 24 février 1902.
(12) Cassella, DRP. 129540, 30 juillet 1901.
(13) Badische, brevet anglais, 18897, 21 septembre 1901 et 11624, 6 juin 1901.
(14) Geigy, DRP. 135410, 17 décembre 1901 et brevet anglais, 26448.
(15) Weiler-ter-Meer, brevet anglais 11733, 8 juin 1901 et 19267, 27 septembre 1901.

L'indophénol dérivé d'un phénol et d'une dialkylparaphénylènediamine chauffé avec les sulfures, le soufre et la glycérine à 150° donne un colorant bleu-vert (1).

2° Composés divers.

La fusion avec le soufre et les sulfures a également été appliquée à des composés les plus variés, n'étant pas comme les précédents des dérivés de la diphénylamine purs. Souvent même les produits dont on part ne possèdent pas de constitution définie.

Ainsi on a obtenu des noirs avec les substances suivantes.

En fondant avec S + Na^2S le produit de condensation du nitrosophénol et de l'amidophénol (2), les dérivés tétranitrés du diphényle (3), le dinitrocrésol (4) les produits d'oxydation des amines tels que l'eméraldine, la nigraniline, etc. (5).

Des bleus sont fournis par les substances suivantes : produit de condensation du dinitrochlorobenzène avec la dinitro oxydiphénylamine partiellement réduite (6). La paranitraniline fournit un vert (7), tandis que l'on sait que la p-phénylènediamine donne un noir ; le dérivé nitré est sans doute transformé d'abord en un produit de réduction intermédiaire. De même le composé obtenu en traitant le chloronitrobenzène et le p-nitrophénol par la soude fournit également un vert (8).

La fusion des oxythiazines et des amido-oxythiazines donne des violets (9). On a obtenu des bruns avec l'héxanitrodiphénylamine (10), les nitrobenzidines (11), la nitrosométatoluylènediamine (12),les produits de condensation de l'acide naphtoquinone sulfonique 1,2,4 avec les amines aromatiques de la forme (13)

O
— OH
AzR

l'amido métatoluylènediamine formée en réduisant un azoïque de la métatoluylène diamine (14), les azo-dérivés de l'α et du β-naphtol (15).

Ebullition avec les sulfures. — Au lieu de fondre avec les sulfures, on a chauffé avec des solutions de polysulfures, la p-amido-oxydiphénylamine (16) qui donne un bleu. La réaction se fait ainsi : On chauffe une solution de 1 partie de la base dans 1 partie d'eau additionnée de 0,6 partie de soude à laquelle on a ajouté 5 parties de Na^2S dans 9 parties d'eau. Quand on arrive à une température d'ébullition de 120-125° on ajoute 2 parties de S et chauffe au réfrigérant pendant 10 à 12 heures; on dilue avec H^2SO^4 étendu qui précipite le colorant. Les indophénols fournissent également des bleus (17), et des bleu-verts (18), un mélange d'oxyazobenzène et d'acide picramique donne un noir sale (19) le mélange d'oxyazobenzène et de dinitrophénol donne un bleu-noir (20).La réaction des polysulfures peut également être faite en milieu alcoolique bouillant les résultats sont les mêmes (21).

Action du chlorure de soufre. — Le chlorure de soufre seul n'est pas en général suffisant pour fournir des matières colorantes sulfurées. Quelques-unes ont cependant été décrites déjà dans la revue précédente (22). On obtient des violets par l'action du soufre sur un mélange d'indamine et du composé résultant de l'action du chlorure de soufre sur le phénol, le crésol (23).

Procédé à l'hyposulfite. — La théorie du procédé a déjà été indiquée plus haut. Il n'est pas nécessaire d'isoler les acides di ou polythiosulfoniques, les solutions peuvent être employées directement, de plus l'opération peut s'effectuer en une seule fois, il suffit de n'ajouter que la

(1) Aktiengesellschaft, brevet anglais 17564, 2 septembre 1901.
(2) Badische, DRP. 125136, 17 novembre 1900.
(3) Epstein, DRP. 129147, add. à 125699.
(4) Aktiengesellschaft, DRP. 129504, 24 mars 1900.
(5) Reiz, DRP. 135562, 2 mars 1901.
(6) Kalle, DRP. 128087, 4 novembre 1900.
(7) Badische, DRP. 128088, 24 mai 1901.
(8) Fabr. baloises, DRP. 133043, 13 août 1901.
(9) Cassella, DRP. 126175, 11 août 1900, et Badische, DRP. 135563.
(10) Badische, brevet anglais, 10728, 23 mai 1901.
(11) Ebstein, DRP. 131758, 2 octobre 1900.
(12) Cassella, DRP. 135637, 12 janvier 1902.
(13) Sandoz, DRP. 136618, 20 mars 1902.
(14) Kalle, brevet anglais, 22222, 3 novembre 1901.
(15) Geigy, DRP. 129495, 9 décembre 1900.
(16) Farbwerke, brevet anglais 14081, 10 juillet 1901.
(17) Ind. chimique, brevet anglais, 9968 et 9969, avril 1902.
(18) Aktiengesellschaft, brevet anglais 22385, 6 novembre 1901.
(19) Levinstein, brevet anglais 18912, 23 septembre 1901.
(20) Levinstein, brevet anglais 18389, 14 septembre 1901.
(21) Aktiengesellschaft, brevet anglais 22734, 11 novembre 1901.
(22) *Moniteur scientifique*, 1902, p. 872.
(23) Soc. Saint-Denis, DRP. 131567, 21 février 1901. Soc. Saint-Denis, DRP. 131468, 6 janvier 1901.

quantité d'hyposulfite et l'oxydant nécessaires, successivement. Les nuances des colorants ainsi obtenus varient suivant les conditions d'expérience [1].

Des colorants, présentant beaucoup d'analogie avec les précédents et qui possèdent vraisemblablement une constitution très voisine, s'obtiennent en faisant agir l'hyposulfite sur la quinonechlorimide [2] la chloroquinone, la quinonedichlordimide [3] Ces procédés au thiosulfate ont l'avantage de fournir des produits plus purs ; ainsi en chauffant le dinitrophénol, le p-nitroamidophénol, le diamidophénol avec une solution aqueuse de thiosulfate à 160° on obtient un colorant cristallisé [4]. Enfin un colorant sulfuré dont la constitution thiazinique semble établie s'obtient, d'après un brevet anglais [5], de la manière suivante :

En oxydant simultanément un acide monothiosulfonique d'une p-diamine et d'un phénol sulfuré, tel que le disulfure de phénol, on obtient un colorant sulfuré présentant vraisemblablement la constitution

Az S — S Az

AzR^2 S O O S AzR^2

et qui teint le coton en bleu. Néanmoins remarquons que le procédé n'est pas identique en tous points à la formation de thiazines ; il manque la phase intermédiaire de la transformation de l'indamine thiosulfonique en thiazine sous l'influence de l'ébullition avec les acides avec départ d'acide sulfureux.

Les colorants préparés par ces méthodes, connus dans le commerce sous le nom de noirs et gris Clayton ne semblent pas devoir détrôner ceux obtenus par le procédé moins scientifique de la fusion avec le soufre et le sulfure.

Application des colorants sulfurés. — Les colorants sulfurés teignent le coton sans mordant, mais pour cela ils doivent être dissous à l'aide de sulfure de sodium ou de réducteurs alcalins quelconques : glucose, zinc en poudre, etc.

Le leuco dérivé fixé sur le coton, est ensuite généralement développé à l'air ou par un passage en bichromate ou en sulfate de cuivre ; cependant certains ne nécessitent pas ces traitements.

L'impression au contraire a donné lieu a des difficultés dues à l'attaque des rouleaux de cuivre par les polysulfures nécessaires à dissoudre la matière colorante. On a proposé d'abord de nickeler les rouleaux pour les protéger, mais on a trouvé plus logique de modifier les colorants euxmêmes.

La présence des polysulfures doit être évitée dans la couleur épaissie qui est en contact avec les rouleaux, pour cela on s'arrange de façon à ce que les polysulfures ne se forment que pendant le vaporisage. On peut ainsi imprimer un mélange de couleur, de soude caustique et d'épaississant, pendant le vaporisage il se forme des polysulfures par suite du soufre contenu dans la couleur comme impureté accidentelle ou volontaire. Quelquefois on ajoute encore du glucose ou de la dextrine [6].

Les couleurs dites *Universelles* de la fabrique de Thann et Mulhouse sont obtenues en dissolvant les colorants sulfurés dans les sulfures alcalins, précipitant par un acide et lavant jusqu'à réaction neutre. Le précipité renferme le colorant plus du soufre, on y ajoute du bicarbonate ou du carbonate ; ce mélange épaissi n'attaque pas les rouleaux, le vaporisage produit des polysulfures qui dissolvent le colorant qui se trouve ainsi fixé [7].

(1) Clayton Co, DRP. 127856, add à 120560, DRP. 128916, 130440.
(2) Aktiengesellschaft, DRP. 124872, 21 mai 1894.
(3) Aktiengesellschaft, DRP. 127834, 30 mai 1894.
(4) Sandoz, DRP. 136016, 19 décembre 1901.
(5) Lévy et Clayton Cie, brevet anglais 11163, 30 mai 1902, Clayton Cie, DRP. 140964, 11 février 1902.
(6) Weiss, brevet français, 317507, 26 mai 1902 ; Sansone et la Clayton Cie, Weiler-ter-Meer,' brevet 322145, 9 juin 1902.
(7) Thann et Mulhouse, brevet 319504, 17 mars 1902.

ANALYSE DE L'ÉTAIN MARCHAND

Par **L. et G. Campredon.**

Plomb, fer, manganèse, zinc. — Attaquer, dans une fiole en forme de poire de 750 centimètres cubes, 10 grammes de métal par l'eau régale faible (10 centimètres cubes acide azotique et 80 centimètres cubes acide chlorhydrique), après complète dissolution ajouter de la soude jusqu'à neutralisation et ensuite un excès de polysulfure de sodium. Chauffer au bain-marie pendant 2 heures, de manière à rassembler les sulfures insolubles ; laisser déposer 12 heures, filtrer sur filtre sans plis, laver à l'eau chaude chargée de sulfure de sodium.

Percer le filtre et faire tomber les sulfures, dans un vase de bohême, au moyen d'un jet de pissette, laver le filtre avec 20 centimètres cubes d'acide azotique bouillant et 3 fois à l'eau chaude. Chauffer jusqu'à dissolution des sulfures dans l'acide azotique et ajouter 10 centimètres cubes acide sulfurique à 50 %, évaporer à fumées blanches. Reprendre par l'eau, chauffer de manière à dissoudre les sulfates solubles, laisser refroidir, filtrer le sulfate de plomb qui est lavé à l'eau froide, additionnée de 5 % d'acide sulfurique. — Dissoudre sur filtre le sulfate de plomb par l'acétate d'ammoniaque chaud en recueillant la liqueur dans une fiole de 250 centimètres cubes, précipiter le plomb par le bichromate de potasse, laisser déposer 6 heures, filtrer sur filtres tarés, sécher à 100° et peser.

$$PbCrO^4 \times 0{,}64 = Pb.$$

La liqueur séparée du sulfate de plomb est additionnée, après neutralisation, de 3 centimètres cubes d'acide chlorhydrique par 100 centimètres cubes et soumise à un courant lent d'hydrogène sulfuré pour séparer l'étain entraîné, ainsi que le cuivre qui n'a pas été dissous par le sulfure de sodium.

Après avoir laissé déposer 12 heures, filtrer, laver à l'eau chlorhydrique (3 %) chargée d'hydrogène sulfuré, porter le liquide à l'ébullition pour chasser l'hydrogène sulfuré, laisser refroidir, ajouter 2 à 3 centimètres cubes de brome et précipiter par l'ammoniaque en excès. Recueillir les oxydes de fer et de manganèse sur un filtre sans cendres, laver à l'eau bouillante, sécher et calciner.

Le manganèse est séparé du fer par les moyens habituels et les deux métaux dosés séparément.

La liqueur de filtration est additionnée de 4 à 5 centimètres cubes de sulfure de sodium, et après avoir laissé déposer 2 heures, s'il s'est formé un précipité de sulfure de zinc, ce dernier est recueilli et dosé.

Arsenic, antimoine, cuivre. — Attaquer, dans une fiole en forme de poire de 1 litre, 10 grammes d'étain par l'eau régale (30 centimètres cubes acide azotique et 60 centimètres cubes acide chlorhydrique). Après avoir chassé l'acide azotique, rendre légèrement alcalin par la soude et ajouter 50 grammes d'acide oxalique, porter le volume à 750 centimètres cubes environ, chauffer à l'ébullition et faire passer pendant 2 heures un courant d'hydrogène sulfuré dans le liquide maintenu chaud par un bain marie.

Les sulfures formés, étant rassemblés, filtrer, laver à l'eau chaude chargée d'hydrogène sulfuré et d'acide oxalique.

Le précipité est mis à digérer dans une solution chaude de soude (10 centimètres cubes) de manière à dissoudre les sulfures d'arsenic, d'antimoine et le peu de sulfure d'étain entraîné. Opérer avec soin cette dissolution en employant le moins possible de soude, de manière à ne pas dissoudre le sulfure de cuivre.

Le précipité est recueilli sur un filtre, lavé à l'eau chargée d'hydrogène sulfuré, séché, calciné et le cuivre est titré par l'hyposulfite de soude ou colorimétriquement s'il est en très faible quantité.

La solution de soude est rendue fortement acide par 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et le sulfure d'arsenic est recueilli sur filtres tarés, lavé à l'eau chlorhydrique, à l'alcool, à l'éther, au sulfure de carbone, de nouveau à l'éther, les filtres sont séchés à 100° et pesés.

$$As^2S^3 \times 0{,}61 = As.$$

Si le sulfure d'arsenic était abondant on pourrait le redissoudre par la potasse, peroxyder par le brome, évaporer à très faible volume et précipiter par la mixture magnésienne en liqueur très concentrée.

Le liquide très acide séparé du sulfure d'arsenic est neutralisé par la soude, acidifié par 10 grammes d'acide oxalique, porté à l'ébullition et l'antimoine séparé de l'étain par l'hydrogène sulfuré à chaud.

Soufre. — Attaquer 10 grammes d'étain par 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fort en faisant passer les gaz qui se dégagent dans 2 flacons de Durand, renfermant chacun 100 centimètres cubes d'acétate de zinc. L'attaque se fait à chaud et demande 3 à 4 heures. Il est indispensable de mettre plusieurs flacons à acétate de zinc, le contenu du premier devenant très acide par l'acide chlorhydrique entraîné; le sulfure de zinc se forme dans le deuxième, un flacon témoin placé à la suite montre que tout l'hydrogène sulfuré est bien absorbé.

Le sulfure de zinc est titré par l'iode et l'hyposulfite de soude comme pour les aciers.

Phosphore. — Attaquer 1,250 gr. de métal par l'eau régale (10 centimètres cubes acide azotique et 20 centimètres cubes acide chlorhydrique) évaporer, reprendre par 10 centimètres cubes acide chlorhydrique au demi, verser dans un ballon jaugé de 250 centimètres cubes et faire passer l'hydrogène sulfuré jusqu'à précipitation complète de l'étain, compléter le volume à 250 centimètres cubes, filtrer et prendre 200 centimètres cubes = 1 gramme. Chauffer pour chasser l'hydrogène sulfuré, ajouter 10 centimètres cubes d'acide azotique évaporer à 15 centimètres cubes, neutraliser par l'ammoniaque, acidifier légèrement par l'acide azotique et verser dans une fiole en poire contenant 40 centimètres cubes de liqueur molybdique portée à 60° C., laisser déposer 2 heures à 40°, filtrer sur filtres tarés, sécher et peser.

Tungstène. Oxyde d'étain. — Mettre à digérer, à froid, 25 grammes d'étain dans un ballon de 1 litre avec un poids de perchlorure de fer correspondant à 40 grammes de fer métal — le perchlorure étant aussi peu acide que possible. Agiter fréquemment pendant 24 heures, quand tout l'étain est en dissolution et qu'il ne reste plus qu'une poudre noire, très dense, décanter, filtrer sur un petit filtre sans cendres, laver à l'eau chaude légèrement chlorhydrique jusqu'à ce qu'il ne reste plus de fer, sécher, calciner et peser.

Le précipité obtenu est fondu dans un creuset de platine avec un gramme de carbonate de soude auquel on a ajouté 0,100 gr. de nitre, reprendre par l'eau chaude dans une capsule de porcelaine de 10 centimètres cubes de diamètre parfaitement vernie. Acidifier par l'acide chlorhydrique, évaporer à sec. Reprendre par 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique au demi, filtrer et laver à l'eau chaude chlorhydrique.

Le précipité est dissous dans l'ammoniaque; en recevant la liqueur dans une capsule tarée, la solution de tungstate d'ammoniaque est évaporée à sec, calcinée de manière à donner de l'acide tungstique qui est pesé.

La liqueur séparée de l'acide tungstique est traitée par l'hydrogène sulfuré pour précipiter l'étain qui est recueilli et purifié s'il y a lieu.

Exemple d'analyse

Plomb	néant	Manganèse	néant
Cuivre	0,012	Zinc	néant
Fer	0,58	Oxyde d'étain	0,040
Arsenic	traces	Phosphore	0,010
Antimoine	traces	Etain par différence	98,943
Soufre	0,015	Total	100,000
Tungstène	0,40		

La méthode décrite ci-dessus est le résumé et la résultante de plusieurs autres méthodes qui ont été modifiées de manière à pouvoir opérer simultanément sur plusieurs attaques et réduire ainsi à 3 ou 4 jours la durée d'une analyse d'étain marchand.

Nota. — L'oxyde d'étain peut-être dosé avec plus de précision par la variante suivante :

La poudre constituée par les impuretés de l'étain est réduite au rouge dans un courant d'hydrogène, traitée par l'acide chlorhydrique fort et filtrée. L'étain est précipité dans la liqueur par un courant d'hydrogène sulfuré.

En opérant de la sorte, on évite l'évaporation à sec et les pertes possibles de chlorure d'étain.

VARIA

Sur la fabrication artificielle du Diamant

On nous assure que M. Moissan annoncerait qu'il reprend ses anciennes expériences de reproduction synthétique du diamant. Le fait seul serait un aveu que les premières expériences sont loin d'avoir été concluantes Nous n'en demandions d'ailleurs pas tant : il eut suffi, ainsi que l'indiquait notre collaborateur M Ch. Combes (1), de soumettre à l'examen de personnalités compétentes les cristaux déjà obtenus par M. Moissan, ceux même qu'il a décrits et figurés (2), ceux enfin qui restent comme témoins irrécusables et authentiques de ses expériences et qu'il a bien voulu dernièrement montrer à des journalistes.

Quoiqu'il en soit, les points suivants restent définitivement acquis à la discussion :

1° M. Moissan a admis dans ses publications que l'argent et la fonte augmentent de volume en se solidifant, ce qui est une erreur fondamentale ;

2° Se basant sur cette erreur, il a édifié la théorie de la pression dans un lingot de fonte ou d'argent brusquement refroidi, l'intervention de la pression est nécessaire pour expliquer que, dans ces conditions, le carbone puisse se déposer autrement que sous la forme de graphite, mais il ne peut y avoir de pression ;

3° Les expériences de M. Moissan avec l'argent avaient déjà été faites par Marsden qui en avait obtenu les mêmes résultats ;

4° M. Moissan donne des expériences antérieures de Marsden et de celles de Hannay des interprétations inexactes ; afin de les faire rentrer dans le cadre des siennes ;

5° Les prétendus diamants obtenus et analysés par M. Moissan lui-même ont donné 16, 12 % de cendres ;

6° Les cristaux transparents de M. Moissan examinés en lumière polarisée se montrent nettement biréfringents.

Aucune expérience nouvelle ne peut infirmer les conclusions précédentes.

Composition de l'acide de Caro

Par. M. Thomas Slater Price

(Journ. of the chem. Soc. 1903, 543)

Les différentes expériences tentées pour établir la composition de l'acide de Caro (3) conduisent à la conclusion que l'acide non dilué diffère probablement de celui qui est en solution. Dans le premier cas c'est probablement $H^2S^4O^{14}$ (4) tandis que dans le second la composition est représentée soit par H^2SO^5 ou $H^2S\,O^9$.

Etant donné que mes premiers résultats ne sont pas d'accord avec la formule $H^2S^2O^9$. (Armstrong et Lowry) j'ai cru qu'il était nécessaire de faire de nouvelles expériences, bien que la méthode que j'ai employée ne soit pas aussi précise que celle de ces deux auteurs. Ma méthode pour décider entre les deux formules H^2SO^5 et $H^2S^4O^{14}$ est basée sur les considérations qui suivent. La formation de l'acide de Caro en partant du persulfate de potassium et d'acide sulfurique concentré peut être représentée par les équations suivantes :

1° En prenant H^2SO^5.

$$S^2O^8K^2 + H^2SO^4 = H^2S^2O^8 + K^2SO^4$$

$H^2S^2O^8$ est alors hydrolysé par l'eau :

$$H^2S^2O^8 + H^2O = H^2SO^5 + H^2SO^4.$$

Pour chaque molécule d'acide de Caro formée l'acidité (exprimée en H^2SO^4 gr. étant que H^2SO^5 titre comme H^2SO^4) augmentera dans ce cas d'une molécule.

2° En prenant $H^2S^4O^{14}$.

$$2\,K^2S^2O^8 + 2\,H^2SO^4 = 2\,H^2S^2O^8 + 2\,K^2SO^4$$

$H^2S^2O^8$ se sépare alors en peroxyde d'hydrogène et acide de Caro.

$$2\,H^2S^2O^8 = H^2S^4O^{14} + H^2O^2$$

---

(1) *Monit. Scient*, octobre 1903.
(2) *Agenda du chimiste de Würtz*, 1894 ; et Moissan. — *Le four électrique.*
(3) Baeyer et Villiger. — *Ber. der deuts Chem. Ges.*, 1901, XXXIV, 853 ; Lowry et West. — *Trans.* 1900, LXXVII, 950 ; Price, *Ber.*, 1902, XXV, 292 ; Armstrong et Lowry. — *Proc. of. Royal. Soc.*, 1902, LXX, 94.
(4) Lowry et West. — *loc. cit.*

de sorte que pour chaque molécule d'acide formé il doit y avoir une molécule de peroxyde d'hydrogène produite [1].

Si l'hypothèse I est vraie le rapport *a* de la valeur d'iode à l'augmentation d'acidité doit être de 2,59. En prenant la formule $H^2S^4O^{14}$ le rapport *b* de la valeur d'iode à la quantité de peroxyde d'hydrogène formé devrait être de 7,47. Les résultats obtenus d'abord par moi donnaient 2,56 comme valeur approchée de *a* tandis que les valeurs approchées de *b* variaient entre 136 et 566,7 ; par conséquent la formule devrait être H^2SO^5.

Armstrong et Lowry ont montré que suivant toute probabilité la formule est $H^2S^2O^9\left(2\,[H^2SO^5] - H^2O\right)$ ou bien alors l'acide H^2SO^5 est monobasique. Dans ce dernier cas la formation à partir du persulfate devrait être exprimée par les formules :

$$2\ K^2S^2O^8 + 2\ H^2SO^4 = 2\ H^2S^2O^8 + 2\ K^2SO^4$$
$$2\ H^2S^2O^8 + H^2O = H^2S^2O^9 + 2\ H^2SO^4.$$

Ici encore pour chaque molécule d'acide de Caro formée l'augmentation d'acidité (exprimée en gr. H^2SO^4 et considérant $H^2S^2O^9$ comme bibasique) est également équivalente à une molécule. Dans ce cas toutefois $H^2S^2O^9$ devrait mettre en liberté deux fois autant d'iode que H^2SO^4 de l'iodure de potassium et le rapport *a* devrait être 5,18 alors que j'ai obtenu primitivement 2,56.

L'objet de cette communication est d'expliquer cette discordance. Dans les expériences publiées, l'augmentation d'acidité était mesurée au moyen d'une solution d'hydroxyde de baryum que l'on avait à sa disposition. Quand on neutralise l'acide de Caro avec cet alcali il est aussitôt décomposé (Baeyer et Villiger) mais ceci n'a pas de conséquence si la formule est H^2SO^5 et si l'acide est bibasique

Si toutefois la formule est $H^2S^2O^9$ (ou si H^2SO^5 est monobasique) alors l'augmentation d'acidité qu'indique la baryte est deux fois ce qu'elle devrait être, étant donné qu'une molécule de $H^2S^2O^9$ donnera en se décomposant deux molécules d'acide sulfurique.

L'hydrate de soude qui décompose fort peu l'acide de Caro devrait donner d'un autre coté la valeur théorique 5,18. Les expériences furent conduites suivant une méthode autrefois donnée par nous [2]. L'acide de Caro fut fait par l'action de 5 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré sur différents poids de persulfate. L'acide était ajouté doucement au moyen d'une pipette sur le sel finement pulvérisé, le mélange étant agité à fond et dilué après 50 minutes avec de la glace et amené à 250 centimètres cubes. L'acide de Caro fut alors estimé par la quantité d'iode mise en liberté dans l'iodure de potassium. Ceci doit être fait en solution diluée, autrement le persulfate non attaqué et l'excès d'acide sulfurique présent mettent l'iode en liberté. Ainsi qu'il est indiqué par les chiffres suivants, obtenus par M-A-D. Denning, qui, lui, a employé 5 centimètres cubes d'acide de Caro dilué dans des quantités variées d'eau, la réaction est complète au bout de très peu de temps.

Des lectures concordantes ont été obtenues après 15 secondes, 1 minute, 2 minutes, quand on avait étendu à 50 centimètres cubes.

Dilution	Titrage		
	Après 15 secondes	Après 1 minute	Après 2 minutes
0 centimètre cube	28,99 centimètres cubes	29,44 centimètres cubes	29,77 centimètres cubes
10 »	28,56 »	28,79 »	29,18 »
20 »	28,49 »	28,64 »	28,70 »
30 »	28,45 »	28,51 »	28,52 »
40 »	28,45 »	28,47 »	28,50 »
50 »	28,45 »	28,49 »	28,48 »

Il est surtout nécessaire que la mesure des 5 centimètres cubes soit exacte étant donnée que l'augmentation d'acidité est très petite. En conséquence les pipettes, flacons dont on fait usage doivent être gradués avec soin. Les résultats sont sûrs quand la pipette met environ 5 minutes pour se vider, ainsi que les nombres suivants le montrent. Chacun de ces nombres fut obtenu en ajoutant de l'acide sulfurique à de l'eau, diluant à 250 centimètres cubes et titrant 2 centimètres cubes de la solution au moyen de la solution type de soude. La quantité du réactif nécessaire fut : 26,82 — 26,88 — 26,85 — 26,84 — 26,82 centimètres cubes. Le titrage de l'acide sulfurique par la baryte donne des résultats exacts l'erreur étant inférieure à 1 %.

Le peroxyde d'hydrogène fut trouvé en petite quantité dans tous les cas, à moins de prendre des précautions spéciales pour maintenir la température aussi basse que possible au moyen de mélange réfrigérant. La dilution fut faite en présence d'un grand excès de glace. Dans le but d'exprimer la quantité

(1) Il est très douteux qu'il se forme du peroxyde d'hydrogène dans ces conditions étant donné qu'il faudrait qu'il soit mis en liberté en présence d'un excès d'acide sulfurique concentré. Une réaction secondaire se formait suivant l'équation $H^2O^2 + 4H^2SO^4 = H^2S^4O^{14} + 4H^2O$. Il y aurait alors proportionnellement une grande *diminution* de l'acidité étant donné que six molécules d'acide sulfurique disparaissent et qu'il ne se forme que deux molécules d'acide de Caro, en considérant $H^2S^4O^{14}$ comme bibasique. Les résultats indiquent au contraire une *augmentation* de l'acidité.

(2) Price. — *Ber. d. Deuts. chem. Ges*, 1902 XXXV, 293.

de peroxyde on titra 25 centimètres cubes de la solution au moyen du permanganate de potasse, un peu de sulfate de manganèse ayant été ajouté comme catalyseur d'après les indications de Lowry et West. Cette méthode d'appréciation n'est pas exacte, surtout lorsque l'acide de Caro est en grand excès ainsi qu'on le voit dans les chiffres donnés plus bas.

Des quantités variables de solution d'acide de Caro, contenant seulement une petite quantité de peroxyde d'hydrogène ainsi que l'indiquait du sulfate de titane furent titrées en ajoutant la même quantité de sulfate de manganèse dans chaque cas.

(1)	5 centimètres	cubes	d'acide de Caro	correspondent à	0,30 cc	de permanganate
	10	»	»	»	0,42	»
	15	»	»	»	0,60	»
	20	»	»	»	0,69	»
	30	»	»	»	0,94	»
(2)	5	»	»	»	1,75	»
	25	»	»	»	6,15	»

Dans un autre cas un mélange de peroxyde d'hydrogène et d'acide de Caro fut fait et titré :

10 centimètres	cubes	du mélange	correspondent à	10	cc. de permanganate
25	»	»	»	13,08	»

Ces titrages ne concordent pas quand on réduit au même volume et la différence n'est pas due au manque d'acide sulfurique quand on titre avec des volumes plus grands.

Baeyer et Villiger supposent que le sulfate de manganèse agit catalytiquement et décompose l'acide de Caro tandis que d'après Bach [1] le peroxyde d'hydrogène et l'acide de Caro sont décomposés simultanément par le permanganate de potassium l'action n'étant pas catalytique.

Si la solution de permanganate est ajoutée à une solution pure d'acide de Caro (acide ne contenant pas de peroxyde d'hydrogène) il ne se passe aucune réaction entre les deux, même après plusieurs heures [2]. Toutefois en ajoutant un peu de sulfate de manganèse une réaction légère à lieu, le permanganate étant réduit et l'acide décomposé. Après un temps assez court, il se forme un dépôt d'oxyde de manganèse plus élevé, le dégagement de gaz devient plus marqué, le liquide surnageant conservant une couleur rouge qui n'est pas due au permanganate. Une réaction semblable due au sulfate de manganèse formé a lieu quand on titre le peroxyde d'hydrogène en présence de l'oxyde de Caro, mais dans ce cas il est possible que *l'induction chimique* y prend une certaine part ainsi que l'a montré Schilow [3] dans des cas semblables.

Le sulfate de manganèse seul décompose aussi l'acide de Caro et ceci expliquerait l'excès d'oxygène trouvé par Bach dans ses titrages d'un mélange de peroxyde d'hydrogène et de cet acide.

Du moment que la quantité de peroxyde d'hydrogène a toujours été très petite et que dans chaque cas il y avait augmentation d'acidité, l'exactitude des mesures importe peu étant donné qu'il est évident que la formule $H^2S^4O^{14}$ ne peut être attribuée à l'acide dilué Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau : les poids donnés indiquent les quantités pour 250 centimètres cubes.

TABLEAU I

Poids de persulfate (grammes)	Peroxyde d'hydrogène (grammes)	Equivalent d'iode (grammes)	Accroissement d'acidité en H^2SO^4 S	a_1	Accroissement d'acidité en H^2SO^4 B	a_2	b
2	0,00657	1,613	0,336	4,80	0,534	3,02	245,3
2	0,00958	1,613	0,359	4,49	0,595	2,71	168,3
2	0,01090	1,588	0,336	4,73	0,557	2,85	146,3
2	0,00657	1,493	0,319	4,68	0,549	2,72	227,2
2	0,00811	1,632	0,362	4,50	0,618	2,64	201,2
2	0,00822	1,594	0,352	4,53	0,557	2,86	194,1
3	0,00448	2,395	0,479	5,00	0,831	2,88	334,1
3,5	0,00397	2,720	0,595	4,57	0,991	2,74	684,9
4	0,00531	3,191	0,681	4,68	1,174	2,72	601,4
			Moyenne	4,66	Moyenne	2,79	333,6

Remarque. — S indique les titrages à l'aide de la soude et B ceux à la baryte.

Il est évident d'après la table ci-dessus que l'acide n'est pas $H^2S^4O^{14}$ puisque le rapport b a une moyenne de 333,6 et que dans chaque cas une augmentation d'acidité a eu lieu. La valeur de a varie avec l'alcali employé pour déterminer l'acidité. La valeur moyenne étant de 4,66 pour l'hydroxyde de sodium et 2,79 pour l'hydroxyde de baryum ; les valeurs théoriques calculées étant 5,18 et 2,59, si nous considérons la for-

(1) Bach. — *Ber. d. deutsch. Chem. Ges.*, 1900, XXXIII, 3111. *Mon. Scient.*, 1897, 25.
(2) Baeyer et Villiger. — *Ber. d. deutsch. Chem. Ges.*, XXXIII, 2488.
(3) Schilow. — *Zeits. f. phys. Chem.*, 1903, XLII, 651.

mule comme étant $H^2S^2O^9$ (ou $H^2S^2O^5$ monobasique) et si nous admettons que la décomposition a lieu avec l'oxyde de baryum et non avec celui de sodium Les différences existant entre les quantités calculées et observées peuvent être expliquées si nous admettons :

1° Qu'une légère décomposition de l'acide de Caro a lieu quand on le titre avec la soude ; 2° que la décomposition n'est pas complète quand on titre à la baryte.

Une nouvelle série d'expériences fut faite pour vérifier ces hypothèses.

TABLEAU II

Poids de persulfate (grammes)	Iode équivalent (grammes)	Accroissement d'acidité en H^2SO^4 gr. S	a_1	Accroissement d'acidité en H^2SO^4 gr. B	a_2	Corrections de a_2
3	2,209	0,445	4,97	0,746	2,96	2,67
3	2,205	0,440	5,01	0,725	3,04	—
3	2,227	0,483	4,61	0,739	3,01	2,67
3	2,373	0,517	4,59	0,806	2,94	—
3	2,332	0,469	4,97	0,752	3,10	2,62
3	2,243	0,450	4,99	0,699	3,21	2,73
5	3,399	0,715	4,75	1,021	3,39	2,83
5	3,617	0,789	4,59	1,117	3,24	2,81
						2.69
		Moyenne	4,81	Moyenne . . .	3,11	2,71

Des quantités de persulfate de potassium furent prises de manière à diminuer les erreurs de mesure, bien que des quantités beaucoup plus grandes ne pouvaient être employées puisque le sulfate de potassium est peu soluble dans l'eau froide

Rapport a_1.— La valeur obtenue est légèrement plus élevée que celle du tableau précédent néanmoins elle est encore plus basse que la quantité théorique. Aucune décomposition n'a lieu au titrage ainsi que les résultats suivants le montrent ; 2 centimètres cubes d'acide de Caro furent dilués à 50 centimètres cubes et on ajouta de l'iodure de potassium ; le titrage fut fait à l'hyposulfite. Dans trois déterminations on trouva : 15,21 — 15,25 — 15,25 centimètres cubes. On prit ensuite 2 centimètres cubes neutralisés à la soude puis acidifiés ; le volume fut amené à 50 centimètres cubes et après titrage à l'iodure on eût : 15,18 — 15,20 ou pratiquement les mêmes valeurs qu'avant neutralisation.

Il est possible que l'acide de Caro soit décomposé à la neutralisation avec formation de peroxyde d'hydrogène et qu'ainsi la même quantité d'iode soit mise en liberté avant et après neutralisation avec l'hydroxyde de sodium, étant donné qu'une molécule de peroxyde d'hydrogène met en liberté la même quantité d'iode qu'une molécule d'acide de Caro (H^2SO^5) (1). Si toutefois l'oxyde de Caro pur est neutralisé avec de l'hydroxyde de soude, sous les mêmes conditions que plus haut, il ne se forme pas de peroxyde d'hydrogène ainsi que le montre le sulfate de titane. Puisqu'aucune décomposition n'a lieu en titrant, la plus basse valeur de a ne peut être expliquée de cette façon. Il est possible qu'elle soit due aux erreurs d'expériences étant donné que les valeurs observées varient de 4,59 à 5,01 Cette variation étant plus grande que celle de la quantité théorique aux nombres de l'expérience.

Rapport a_2. — La valeur moyenne du deuxième tableau est 2.11 qui est plus élevée que la valeur correspondante du tableau I. Ce nombre est plus grand dans les deux cas que le nombre théorique

Des titrages faits avec la soude ont fait voir que 1° la décomposition due à la neutralisation n'est pas complète ; 2° le peroxyde d'hydrogène ne se forma point durant la décomposition dans les conditions de l'expérience (2).

La décomposition est liée à la concentration du liquide et à la durée du titrage, de telle sorte que l'on ne peut pas obtenir de résultats concordants. Ceci explique la plus grande valeur 3,11 trouvée dans le tableau II. Les résultats suivants le montrent ; 2 centimètres cubes d'acide de Caro demandaient 16,24 centimètres cubes d'hyposulfite au titrage d'iode avant neutralisation, mais après neutralisation il n'en fallait que 3,60.

Ces nombres permettent de donner une idée de l'état de la décomposition. La valeur corrigée de a s'obtient par calcul en tenant compte de ceci. On suppose que la quantité d'acide de Caro présent donnera une augmentation d'acidité de x centimètres cubes de baryte si aucune décomposition n'a eu lieu. Tandis que l'augmentation sera de $2x$ centimètres de baryte si la décomposition était complète Appelons a la quantité décomposée, il reste $1 - a$ d'acide de Caro, alors l'augmentation d'acidité est $(1 - a)x + 2ax$ ou $(1 + ax)$ centimètres cubes de baryte.

(1) Le peroxyde d'hydrogène met l'iode en liberté dans l'iodure de potassium, relativement lentement de telle sorte qu'un titrage fait en une minute ne donnerait pas tout le composé. Étant donné que les résultats donnés avant et après titrage étaient concordants, il semblerait que le peroxyde d'hydrogène était absent La quantité d'acide sulfurique ne doit pas être toutefois en trop grande quantité faute de quoi l'iode de l'iodure serait mis en liberté.

(2) Si une solution concentrée de baryte est ajoutée à de l'acide de Caro concentré, de petites quantités de peroxyde d'hydrogène semblent prendre naissance comme l'indique le sulfate de titane.

Dans le tableau II pour le nombre marqué d'un astérique on a :

$$a = \frac{16{,}24 - 3{,}60}{16{,}24} = 0{,}78$$

$$x + 0{,}78\,x = 0{,}8060 \text{ gr. de } H^2SO^4 \text{ par 250 cc.}$$

$$2\,x = 0{,}9056 \quad » \quad » \quad »$$

enfin la valeur a_2 corrigée est $\frac{2{,}373}{0{,}9056} = 2{,}62$ ce qui s'accorde avec la valeur théorique. La moyenne de la valeur corrigée est de 2,71 qui est légèrement plus grande que la valeur théorique, l'écart pouvant être du à des erreurs expérimentales.

Les résultats ainsi obtenus sont d'accord avec ceux de Armstrong et Lowry, la formule de l'acide de Caro étant soit H^2SO^5 (monobasique) ou $H^2S^2O^9$ (bibasique).

Contributions à la détermination de la viscosité de la colle.

Par **M. J. Fels.**

(*Chemiker Zeitung*, XXV, p. 23.)

Ayant eu l'occasion d'effectuer un grand nombre d'analyses de colle [1], j'avais constaté l'existence de produits présentant une viscosité de 6,24. Cette circonstance m'a déterminé à élever la température de 5° C., d'opérer, en d'autres termes, l'essai de la viscosité à 35° C., afin d'appliquer l'essai de la viscosité à toutes les variétés de colle.

Colle	Viscosité		Différence	Colle	Viscosité		Différence
	à 30° C.	à 35° C.			à 30° C.	à 35° C.	
1	6,24	3,70	2,54	8	2,25	2,00	0,25
2	4,22	2,95	1,27	9	2,18	1,87	0,31
3	3,77	2,87	0,90	10	2,06	1,80	0,26
4	3,63	2,82	0,81	11	2,00	1,80	0,20
5	2,68	2,18	0,50	12	1,95	1,85	0,10
6	2,43	2,12	0,31	13	1,51	1,42	0,09
7	2,28	1,96	0,32				

En ce qui concerne la préparation de la solution à 15 % de colle, il a été nécessaire d'opérer toujours dans les mêmes conditions, pour obtenir des résultats concordants. A ce point de vue, j'ai fait les essais suivants. La colle à examiner a été gonflée dans l'eau froide, pendant un ou deux jours, et fondue alors au bain-marie. Il a été constaté — fait prévu d'ailleurs — que la température du bain-marie et le temps nécessaire à la fusion ont une grande influence sur la viscosité. Cette dernière est d'autant plus faible que la température du bain-marie est plus forte et que le temps qu'exige la fusion de la colle est plus long. Il devient donc nécessaire de rechercher s'il existe une limite au delà de laquelle la viscosité reste uniforme. Dans ce but, sans avoir égard aux observations qui viennent d'être décrites, un échantillon de colle, suffisamment gonflée, a été dissous dans l'eau, de manière à former une solution à 15 %. Elle a été immédiatement utilisée pour la détermination de la viscosité à 35° C. Chiffre trouvé : 2,75. Cette solution de colle, placée dans une fiole jaugée, a été enfoncée, jusqu'au trait de jauge, dans un bain-marie, dont la température a été maintenue à 90-100°, pendant une demi-heure. La viscosité trouvée alors a été de 2,37. Il faut donc opérer de la manière suivante : 1° Avant de procéder à la détermination de la viscosité, il convient de placer la solution de colle à 15 % dans l'eau bouillante, pendant 30 minutes ; 2° Maintenir, pendant tout le temps que dure l'essai de la viscosité, la température à 35° C.

---

(1) *Chem. Ztg.*, 1897, 21, 56 ; 1898, 22, 376.

ACADÉMIE DES SCIENCES

Séance du 12 octobre. — M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie la perte qu'elle vient de faire en la personne de M. Rudolph Lipschitz, Correspondant pour la section de géométrie, décédé à Bonn, le 7 octobre 1903.

— Sur les relations entre la théorie des intégrales doubles de seconde espèce et celle des intégrales de différentielles totales. Note de M. Emile Picard.

— Sur la température d'inflammation et sur la combustion lente du soufre dans l'oxygène et dans l'air. Note de M. Moissan.

La température d'inflammation du soufre est de 282° dans l'oxygène et de 363° dans l'air à la pression atmosphérique. Il s'oxyde lentement dans l'oxygène à une température inférieure à son point d'inflammation. La combustion lente du soufre a lieu même à la température ordinaire.

— Observations paléontologiques dans l'Alaska. Note de M. Albert Gaudry.

D'après M. Obalsky, les couches des terrains quaternaires de l'Alaska gelées jusque dans leurs parties les plus profondes, renferment une multitude d'ossements ; il n'y a pas de cadavres avec leurs chairs. Ce ne sont que des défenses gigantesques de mammouths,ossements montrueux,restes de bœufs musqués, de bisons, d'élans, de cerfs; il y a aussi du cheval. Déjà, en 1875, M. Alphonse Picart, autre voyageur français, avait fait une importante expédition dans l'Alaska et signalé la profusion des débris des mammouths.

— Sur la fonction $E_\alpha(x)$. Note de M. Mittag-Leffler.

— Recherche et dosage de l'urée dans les tissus et dans le sang des animaux vertébrés. Note de M. Nestor Gréhant.

L'urée a été dosée en la décomposant dans le vide par les vapeurs nitreuses. Par cette méthode, l'auteur a trouvé que chez les mammifères, il y a autant d'urée dans le sang que dans les muscles. Le sang et les muscles de l'oiseau ne contiennent pas d'urée.

100 grammes de muscles de la raie renferment 1,37 gr. d'urée ou 65 fois plus que le même poids de muscles de carpe et 30 fois plus d'urée que les muscles de cobaye.

— Sur les équations linéaires aux différences finies. Note de M. Alph. Guldberg.

— Sur le fonctionnement des cohéreurs associés. Note de M. Albert Turpain.

— Electrisation de contact (IV) et théories des solutions colloïdales. Note de M. Jean Perrin.

Si l'on admet que toute solution colloïdale est formée de granules invisibles au microscope, mais plus gros que des molécules, on peut expliquer les causes qui assurent un équilibre stable de la solution pour un certain diamètre du granule au moyen de l'hypothèse suivante : La tension superficielle et la cohésion favorisent l'accroissement d'un granule, mais l'électrisation de ce granule est une cause interne de dislocation, et l'on conçoit qu'il existe un diamètre pour lequel ces deux influences opposées s'équilibrent.

— Sur le dosage du vanadium dans les produits métallurgiques. Note de M. Em. Campagne.

Les procédés de dosage du vanadium dans ses alliages et ses minerais peuvent être considérablement simplifiés, tout en gagnant en exactitude, si l'on tient compte des faits suivants : 1° L'éther chargé d'acide chlorhydrique dissout le chlorure ferrique, tandis qu'il ne dissout pas les oxychlorures de vanadium ; 2° l'oxychlorure $VOCl^3$ est réduit en $VOCl^2$ par ébullition prolongée avec l'acide chlorhydrique, tandis que le chlorure ferrique n'est pas altéré. Par transformation des chlorures en sulfates, on obtient du sulfate de divanadyle bleu $V^2O^2(SO^4)^2$ et du sulfate ferrique ; au moyen d'une liqueur titrée de permanganate, on peut déterminer la quantité d'oxygène nécessaire pour transformer le sulfate de divanadyle en sulfate vanadique $V^2O^2(SO^4)^3$ et par suite la quantité de vanadium présente dans la liqueur.

Les réactions suivantes rendent compte de ces faits :

$$V^2O^5 + 6\,HCl = 2\,VOCl^2 + 3\,H^2O + Cl^2$$

$$2\,VOCl^2 + 2\,H^2SO^4 = V^2O^2(SO^4)^2 + 4\,HCl$$

$$5\,(V^2O^2(SO^4)^2\,\} + 2\,KMnO^4 + 8\,H^2SO^4 = 5\,(V^2O^2(SO^4)^3\,\} + K^2SO^4 + 2\,MnSO^4 + 8\,H^2O$$

S'il s'agit de doser le vanadium dans un acier, on attaque 5 grammes de métal en perçures par 60 centimètres cubes d'acide azotique de densité 1,20, ajouté par petites portions. On complète l'attaque à une douce température, puis on évapore au bain de sable en chauffant fortement à la fin, de manière à transformer tous les azotates en oxydes ; on redissout ceux-ci par 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur et concentré. La liqueur de chlorures obtenue est extraite par l'éther au moyen de l'appareil employé par Carnot pour l'application de la méthode de Rothe. La presque totalité du fer est retenue par l'éther, la liqueur aqueuse renferme tout le vanadium et les autres métaux, manganèse, nickel, cuivre, chrome, etc., et, en outre, une petite quantité de fer. On le recueille et l'on chasse la petite quantité d'éther qu'elle tient en dissolution en la maintenant à une douce température pendant quelque temps, puis on la concentre sous un faible volume. Le résidu est additionné de 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur et concentré, et évaporé à nouveau. Cette opération est destinée à transformer totalement $VOCl^2$ en $VOCl^3$ condition essentielle de l'exactitude du dosage ; pour être assuré du résultat, l'ébullition en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique est répétée trois fois. Au résidu de la dernière évaporation on ajoute 5 centimètres cubes d'acide sulfurique pur et con-

centré et l'on chauffe jusqu'à apparition de vapeurs blanches. On laisse refroidir, on reprend par 150 à 300 centimètres cubes d'eau chaude ; on obtient une liqueur plus ou moins colorée en bleu, suivant la proportion de vanadium présente et tenant de la silice en suspension. Si celle-ci est en proportion gênante, on la sépare par filtration.

La liqueur est alors titrée par le permanganate ; en opérant à 60° C. environ, le point final de l'oxydation est très net et la coloration rose persiste longtemps. Le titre de la solution de permanganate (1 gramme environ de sel cristallisé par litre) est déterminé au moyen d'une liqueur de vanadate de soude préparée en partant d'un poids déterminé d'anhydride vanadique pur. La réduction du vanadate peut être réalisée, soit au moyen de l'acide chlorhydrique, comme il a été décrit plus haut, soit au moyen de l'acide sulfurique. Cette méthode est applicable aux ferro et aux cupro-vanadiums.

— Sur les éthers nitriques des acides alcools. Note de M. Duval.

Dans cette note se trouvent décrites les propriétés d'un certain nombre d'éthers nitriques d'acides alcools.

Nitrate d'acide glycolique. — On dissout 25 grammes d'acide glycolique pur et bien blanc, pulvérisé rapidement dans 30 grammes d'acide nitrique à 1.45 de densité, on ajoute ensuite en refroidissant 25 grammes d'acide sulfurique concentré, on laisse reposer et l'on verse le tout sur 100 grammes de glace pilée. On extrait ensuite à l'éther en ayant soin que le liquide se maintienne vers 0°, car l'on sait que l'éther réagit énergiquement sur l'acide azotique pour former principalement de l'acide acétique. La solution éthérée est lavée à l'eau, puis évaporée ; le produit est séché sur du sulfate de soude, puis par repris l'éther anhydre, et enfin mis sur l'acide sulfurique où il cristallise dans les 48 heures.

Le nitrate glycolique est en beaux prismes incolores, très déliquescents, très solubles dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique, le benzène et surtout l'éther insoluble dans la ligroïne. Point de fusion 54°,5.

On obtient d'une façon analogue le nitrate d'acide malique Ce corps se présente sous forme de cristaux en aiguilles groupées en étoiles. Il fond à 115°,5, il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acide acétique, insoluble dans la benzine et la ligroïne.

Le dinitrate glycérique est préparé de la même façon, mais en maintenant la température au-dessous de — 5° de préférence vers — 12 °C. C'est un produit blanc, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine et insoluble dans la ligroïne. Il se décompose vers 117° quand il y est maintenu quelques instants.

— Fixation anormale du trioxyméthylène sur certains dérivés organomagnésiens aromatiques. Note de MM. Tiffeneau et Delange.

M Grignard a obtenu l'alcool phényléthylique en faisant réagir le trioxyméthylène sur le chlorure de benzylemagnésium. Or, en partant de la même réaction, MM. Tiffeneau et Delange ont obtenu un alcool possédant les mêmes constantes que celui préparé par M. Grignard ; ce n'est pas l'alcool phényléthylique, mais l'alcool orthotoluylique. La réaction doit donc s'écrire de la façon suivante :

$$C^6H^5 - CH^2MgCl + HCHO = C^6H^4 \begin{cases} CH^2OMgCl \\ CH^3 \end{cases}$$

Ce composé final ne fixe pas l'anhydride carbonique, mais donne un éther acétique par l'action de l'anhydride acétique.

— Actions des composés organomagnésiens mixtes sur les amides. Nouvelle méthode de préparation des cétones par M. Constantin Béis.

Lorsqu'on étudie l'action des amides sur les composés organomagnésiens mixtes, on peut constater qu'elles réagissent ou bien par leur groupement AzH^2, ou bien à la fois par celui-ci et par le groupement CO. On obtient dans ce dernier cas les cétones. Ainsi, quand on met en contact une amide (1 molécule) avec un excès de composé organomagnésien mixte (2 molécules) et que l'on chauffe quelques heures au bain-marie, il se forme des corps qui, par l'action ultérieure de l'eau produisent principalement des cétones. Cette méthode n'est pas applicable à la formiamide. Par cette méthode on a obtenu la méthyléthylcétone, la diéthylcétone, la propylméthylcétone, etc.

— Sur les mouvements oscillatoires des convoluta roscoffensis. Note de M. Georges Bohn.

Les *convoluta* turbellariés parasités par des algues vertes exécutent des mouvements oscillatoires qui correspondent rigoureusement à ceux de la marée. Le synchronisme a pu persister en aquarium pendant 14 marées consécutives. Aucune influence extérieure (éclairement, oxygénation, humidité) n'a pu altérer le rythme acquis. Le fait permettrait de suivre à Paris les oscillations de la marée en n'importe quel endroit du littoral.

— Sur l'appareil végétatif de la rouille jaune des céréales. Note de M. Eriksson.

— Nécessité d'une symbiose microbienne pour obtenir la culture des myxomycètes. Note de M. Pinoy.

— Sur une nouvelle espèce minérale. Note de M. A. Lacroix.

L'auteur a donné l'an dernier une description préliminaire d'un nouveau minéral la *grandidiérite*, rapporté du sud de Madagascar par M. Alluaud. Depuis, grâce aux recherches de M. le commandant Blondlat, le gisement de cette substance a pu être retrouvé. La grandidiérite est un élément d'une pegmatite des falaises d'Andrahomana, près de Fort-Dauphin, à l'extrémité sud de Madagascar. Elle y est accompagnée par du quartz, de l'orthose et du grenat almandin. Elle forme de grands cristaux de 8 centimètres de longueur et ne présentant pas d'autres formes géométriques que deux plans de clivage rectangulaires, inégalement faciles. Ces cristaux englobent pœcilitiquement tous les autres éléments de la roche. L'analyse faite par M. Pisani conduit à la formule

$$7\,SiO^2,\ 11\,(Al,\ Fe)^2O^3,\ 7\,(Mg,\ Fe,\ Ca)\ 0{,}2\,(Na,\ K.\ H)^2O.$$

La grandidiérite est donc l'un des plus basiques silicates connus.

— Sur le turonien d'Abou-Roach (Egypte). Note de M. Fourtau.

— M. Fraichet adresse une note intitulée : « Etudes sur les déformations élastiques d'un barreau d'acier soumis à la traction. »

Séance du 19 octobre. — Sur l'état du carbone vaporisé. Note de M. Berthelot.

L'auteur ayant dû plier bagage avec ses piles à propos desquelles, il ne pouvait écrire dix lignes sans qu'elles fussent relevées à son désavantage dans les journaux étrangers d'électrochimie, passe à un autre sujet. Après avoir fait le grand écart sur le théâtre du Trocadéro sous la Raison sociale Charbonnel et Cie, ce qui semblera plutôt insuffisant pour obtenir le prix Nobel, il éprouve le besoin de faire savoir au monde, comme nous l'écrit un correspondant, que les filaments des lampes à incandescence sont en charbon. Après une déclaration de priorité, nous savons ce qu'elles cachent depuis l'historique de L. Naudin sur la fixation de l'azote, il se met à attribuer à M. Moissan la démonstration de ce fait que la vapeur de carbone renferme du graphite à la température de l'arc électrique (4800° d'après Rossetti).

Evidemment, il veut le remercier de lui avoir attribué à l'époque du cinquantenaire, toutes les découvertes que le *Moniteur scientifique* est en train de restituer à leurs légitimes propriétaires. Il n'y manquera pas encore maintenant et rappellera que si M. Moissan a signalé le fait, c'est qu'il l'avait lu dans les Comptes rendus, mais suivant son habitude, n'avait pas cité ses auteurs.

Despretz (*C. R.*, XXVIII, p. 755 et XXIX p. 48, 545, 709) en 1849, avait déjà décrit la formation du graphite sous l'influence de l'arc électrique. Et antérieurement, en 1844, Fizeau et Foucault (*C. R.*, XXVIII p. 860) avaient remarqué que les baguettes d'une lampe électrique sont toujours recouvertes de graphite à leur extrémité. — Décidément, si cela continue, le *Moniteur scientifique* sera obligé d'inaugurer une Fête des Morts, à l'occasion de laquelle on rendra aux savants trépassés ce qui leur appartient légitimement et leur aura été « emprunté » dans l'année. Espérons qu'en Allemagne, où l'on est passé maître en bibliographie, cette idée sera adoptée. Ce genre de « Jahrbuch » serait très apprécié.

— Sur les périodes des intégrales doubles et leurs rapports avec la théorie des intégrales doubles de seconde espèce. Note de M. Emile Picard.

— Sur le dosage de l'argon dans l'air atmosphérique. Note de M. Moissan.

Pour doser l'argon dans l'air, M. Moissan propose l'emploi du calcium qui absorbe avec une grande facilité l'oxygène, l'azote et forme avec l'hydrogène un hydrure très stable. Il a aussi dosé l'argon dans des échantillons d'air de provenance multiple. Il a obtenu un chiffre à peu près constant 0,932 à 0,93 °/₀, c'est-à-dire presque le même nombre que M. Schlœsing fils, qui obtenait l'argon de l'air au moyen du magnésium, après avoir éliminé l'oxygène et l'acide carbonique. En somme, M. Moissan a substitué à une méthode, qui donne de bons résultats et dans laquelle on emploie un métal que tout le monde peut se procurer, le magnésium, un procédé dans lequel on utilise en métal, le calcium, qui est rare. En outre, si le magnésium s'oxyde à l'air humide, cette oxydation est fort lente, tandis que le calcium s'oxyde rapidement et qu'en conséquence l'écueil qu'il prétend éviter, c'est-à-dire l'absorption d'humidité, existe dans sa méthode qui est plus sujette à caution que celle employée par M. Schlœsing.

— Sur les produits de condensation du tétraméthyldiamidophénoxanthranol avec le benzène, le toluène et la diméthylaniline. Note de MM. Haller et Guyot.

Les produits d'addition du *tétraméthyldiamidophényloxanthranol* avec le benzène, le toluène, et la diméthylaniline ne sont pas des amidodiphénylanthrones. Ils s'écartent par leurs propriétés du type diphénylanthrone et peuvent être plutôt considérés comme des dérivés du dihydrure d'anthracène diphénylé symétrique de Linebarger.

— Sur l'acclimatation et la culture des *Pintadines*, ou huitres perlières vraies, sur les côtes de France et sur la production forcée des perles fines. Note de M. Raphaël Dubois.

1° En résumé, les pintadines peuvent supporter de longs voyages sans périr. 2° Elles peuvent s'acclimater et se cultiver sur les côtes de France. 3° On peut obtenir, avec ces pintadines, la production forcée des perles fines vraies qu'il ne faut pas confondre avec les perles de nacre. En plaçant ces pintadines dans des milieux naturels ou artificiels, où les moules deviennent perlières par suite de la contamination parasitaire, on provoque la production de perles fines.

— M. Ed. Caspari prie l'Académie de vouloir bien le comprendre parmi les candidats à la place vacante dans la section de géographie et navigation, par suite du décès de M. de Bussy.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, les trois premiers numéros du « Journal de chimie physique », publié par M. Philippe-A. Guye.

— Sur les équations linéaires aux différences finies. Note de M. Guldberg.

— Sur un réfractomètre à réflexions. Note de M. Th. Vautier.

— Sur la composition du peroxyde de zinc. Note de M. Kuriloff.

M. de Forcrand, dans deux notes (*C. R.*, t. CXXXIV, p. 601, et t. CXXXV, p. 103) sur la composition et les propriétés du peroxyde de zinc établit trois types des oxydes supérieurs de zinc Zn^3O^5, Zn^4O^7 et ZnO^2, en refusant de connaître l'individualité chimique du peroxyde obtenu par M. Haass, Zn^5O^8, ainsi que du peroxyde $Zn^2O^4H^2O$ indiqué par M. Kuriloff. Or, ce dernier dans la présente note, après avoir rappelé un travail qu'il a publié en 1899-1900, et indiqué que pour arriver à l'individualité chimique il a employé la méthode basée sur la loi de constance de composition et arrive aux conclusions suivantes :

1° Les oxydes de M. de Forcrand présentent des formes d'oxydation intermédiaires dont la composition varie avec le mode d'obtention.

2° La composition du peroxyde de zinc, ainsi que celle du peroxyde analogue de cadmium répond à la formule $MO^2M(OH)^2$.

3° Ce dernier type est le seul bien établi pour le moment : les autres types, pour être admis, doivent être vérifiés par l'application de l'un ou l'autre principe établissant leur individualité.

— L'organe phagocytaire des crustacés décapodes. Note de M. L. Cuénot.

L'organe phagocytaire se trouve placé chez les crustacés décapodes sur les rameaux terminaux des artères hépatiques. Ces branches terminales logées entre les cœcums du foie, portent à leur surface de

très nombreux nodules saillants, constitués par des amas de cellules fixes, ressemblant beaucoup aux amibocytes libres, et qui possèdent à un haut degré la propriété phagocytaire. Il existe encore chez les crustacés décapodes un autre organe lymphoïde d'où proviennent les amibocytes du sang ; cet organe globuligène est en relation avec l'artère ophtalmique, ses cellules sont dépourvues de propriétés phagocytaires et présentent de nombreuses mitoses.

— Sur les phases de plissement des zones intra-alpines françaises. Note de M. Kilian.

— Du rôle de la compression dans la localisation des tendons. Note de M. Anthony.

Des faits nombreux d'anatomie comparée montrent que partout, où il y a compression effective d'un muscle, il existe un tendon. L'expérimentation montre, de son côté, qu'on peut, dans beaucoup de cas, établir une relation de cause à effet entre la compression et la présence du tendon. Enfin, la compression est un facteur morphogénétique, agissant constamment, puisque, chez un individu on peut, en la mettant en jeu, déterminer la présence de tendons et, en supprimant son action, empêcher le développement de formations tendineuses normales.

— Sur les rapports qui existent entre le Surra et Nagana, d'après une expérience de Nocard. Note de MM. Vallée et Carré.

L'inoculation de sang contenant des trypanosomes de Surra et de sang contenant ceux du Nagana a démontré la non-identité de ces deux maladies.

— Pathogénie et traitement du rhumatisme. Note de M. Pénières.

Le rhumatisme est dû à un ferment analogue, sinon identique, au ferment de la fibrine de Schmidt ou ferment fibrine de M. A. Gautier. Ce ferment peut être observé dans ses effets. Il trahit sa présence par des phénomènes de coagulation du sang, disséminés dans tout l'organisme. L'absorption de ce ferment se fait plus spécialement par la muqueuse de l'uretère qui aurait subi une urétérite desquamative due à des causes multiples. Le traitement consiste donc dans l'emploi d'un produit susceptible de réparer l'uretère et de neutraliser l'action du ferment. L'association de résines parmi lesquelles une résine extraite du *Piper cubeba* est le remède indiqué. (Serait-ce une réclame habilement combinée pour le lancement de quelque spécialité ?)

— Recherches expérimentales sur l'olfaction des vieillards. Note de M. Vaschide.

— M. Socolow adresse, de Moscou, une note « Sur les corrélations qui existent entre les éléments des orbites planétaires. »

Séance du 27 octobre. — Sur la phosphorescence scintillante que présentent certaines substances sous l'action des rayons du radium. Note de M. Henri Becquerel.

Sir W. Crookes a fait, il y a quelques mois, une expérience curieuse. Sur un écran de sulfure de zinc phosphorescent, on pose un très petit grain d'un sel de sodium, ou mieux, on le maintient très près de l'écran, en le fixant à l'extrémité d'un fil métallique, et l'on regarde la surface phosphorescente au moyen d'une forte loupe ou d'un microscope. On aperçoit alors sur l'écran, autour d'une tache lumineuse, une série de points brillants qui apparaissent et disparaissent à chaque instant, donnant l'aspect d'un ciel étoilé incessamment variable. Sir W. Crookes a appelé cette disposition expérimentale *spinthariscope*.

Si l'on opère avec une quantité un peu plus grande de sel de sodium, et que l'on approche progressivement de l'écran, la lueur phosphorescente que provoque la matière active présente une agitation croissante. Le phénomène se produit dans le vide comme dans l'air, et à la température de l'hydrogène liquide comme à la température ordinaire ; il s'affaiblit au point de disparaître si l'on interpose une feuille de papier entre la source radiante et l'écran de blende hexagonale. La scintillation s'observe, mais plus faiblement, avec un écran de platinocyanure de baryum.

En se fondant sur la faible pénétrabilité des rayons provoquant la scintillation, Sir William Crookes a pensé que l'effet était produit par les rayons α (rayons transportant des charges positives), et que chacun des points lumineux était le résultat du choc d'un électron isolé.

Les rayons α sont-ils les seuls auxquels sont dus les phénomènes de scintillation ; cette dernière n'est-elle pas due en partie aux autres rayons du radium ? En outre, la scintillation est-elle produite par le choc d'électrons isolés, émis à des intervalles de temps appréciables, ou bien doit-elle être attribuée à des agrégations de la matière phosphorescente ? Les substances qui présentent la scintillation avec la plus grande intensité s'altèrent sous l'influence du rayonnement, et l'altération pourrait être accompagnée de clivages moléculaires, phénomène qui donnerait lieu à des étincelles analogues à celles qu'on observe en brisant des cristaux de nitrate d'urane, du sucre ou d'autres matières. Or, l'observation démontre que, conformément à l'opinion émise par Sir W. Crookes, ce sont les rayons α qui provoquent la phosphorescence scintillante ; la phosphorescence excitée par les rayons β, lorsqu'elle est appréciable ou prépondérante, masque le phénomène produit par les rayons α. Il semble donc que les rayons β ne donnent pas lieu au même effet. En outre, il y a grande présomption en faveur de l'hypothèse qui attribuerait la scintillation à des clivages provoqués irrégulièrement sur l'écran cristallin par l'action continue, plus ou moins prolongée des rayons α.

M. Fleig soumet au jugement de l'Académie deux notes, ayant pour titres : « Modes d'action chimique des savons alcalins sur la sécrétion pancréatique », et « Mécanisme de l'action de la sapocrinine sur la sécrétion pancréatique. »

— M. le Maire de Saint-Just-en-Chaussée (Oise) écrit à M. le Président pour prier l'Académie de vouloir bien se faire représenter à l'inauguration du monument élevé à la mémoire de René-Just Haüy et Valentin Haüy, qui aura lieu en cette ville, le 8 novembre prochain.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance : un volume de M. R. Verneau, ayant pour titre : « Les anciens Patagons. Contribution à l'étude des races précolombiennes de l'Amérique du Sud, publié par ordre de S. A. le prince de Monaco ».

— Observation de l'éclipse de soleil du 20 septembre 1903, faite à l'Ile de la Réunion. Note de MM. Edmond Bordage et A. Garsault.

— Observation de Mars à la grande lunette de l'observatoire de Meudon. Note de M. Millochau.

— Sur les groupes de transformations des équations linéaires aux différences finies. Note de M. Alf. Guldberg.

— Sur la révolution pratique des équations. Note de M. Rabut.

— Détermination expérimentale de la pression momentanée résultant du choc. Note de M. Ringelmann. Si l'on désigne par P le poids du corps (en kilogrammes); V la vitesse du corps lors du choc, exprimée en mètres par seconde $\left(v = \sqrt{2gH}\right)$; K un coefficient expérimental = 13,55, la pression momentanée C qui résulte du choc à pour expression C = KPv.

— Sur un capillarimètre. Note de M. E. Tassilly et A. Chamberland.

— Changement de résistance électrique du sélénium sous l'influence de certaines substances. Note de M. A. B Griffiths.

La résistance électrique de sélénium diminue s'il est exposé aux solutions alcooliques de quelques pigments de plantes et d'animaux pendant 15 minutes à la distance de 5 centimètres. On sait que la lumière, les rayons du radium et les rayons de Röntgen réduisent la résistance électrique du radium; il se pourrait que les pigments précédents émettent ces rayons. M. E. A. Edison a prouvé que la chlorophylle, la curcumine et la daturine produisent la phosphorescence.

— Sur la fusibilité des mélanges de soufre et de bismuth. Note de M. H. Pélabon.

La courbe de fusibilité des mélanges de soufre et de bismuth, construite en portant en abscisses les proportions de soufre, en centièmes du poids total du mélange et en ordonnées les températures de solidification commençante, comprend une première portion de droite très inclinée sur l'axe des abscisses, et rencontrant l'axe des coordonnées en un point dont l'ordonnée est 255°. Vient ensuite pour les mélanges plus riches en soufre, une seconde droite un peu moins inclinée que la précédente. L'extrémité de cette portion de droite a pour ordonnée la température de solidification du protosulfure, soit 685° et pour abscisse

$$\frac{S \times 100}{BiS} = \frac{3\,206}{240,56} = 13,32.$$

Enfin si l'on continue à faire croître la proportion de soufre, le point de solidification commençante du mélange s'élève encore suivant une portion de droite encore moins inclinée que la précédente. Le point 685° qui correspond au protosulfure Bi S est donc bien un point anguleux de la courbe de fusibilité. Il résulte donc de ces déterminations que le sulfure de bismuth BiS et le bismuth peuvent, quand ils sont fondus, se mélanger intimement pour donner des liquides homogènes dont les points de solidification sont compris entre 255° et 685°.

— Action de l'acide borique sur les iodures, son emploi pour la séparation de l'iode des iodures en présence des bromures et chlorures. Note de MM. Baubigny et Rivals.

L'acide borique pur décompose déjà à froid les iodures en dissolution en donnent HI, tandis qu'il n'agit qu'à chaud sur les solutions *saturées* des bromures et chlorures. Si donc on fait intervenir une action oxydante, l'iode peut être mis en liberté. Mais l'oxydabilité de l'iode exige l'emploi d'un oxydant peu énergique. Le bioxyde de manganèse artificiel, préparé par la réduction du permanganate avec l'alcool et lavé, convient parfaitement. On peut l'employer après dessication à basse température (30-40°C.) ou à l'état de pâte en s'aidant de l'action de la chaleur de façon à distiller l'iode. On emploie une solution d'acide borique à 10 % on la mélange à la solution iodurée et on ajoute le bioxyde, la proportion de ce dernier quoique pouvant être variable ne saurait dépasser une certaine limite à cause de l'oxydabilité de l'iode qui se transformerait en acide iodique. S'il y a des bromurees dans la solution, pour que le dégagement de brome soit sensible, il faut que leur proportion soit assez élevée et opérer avec une liqueur plus riche en acide borique. Quant aux chlorures ils sont encore plus difficilement décomposable que les bromures. Une fois l'iode enlevé on sépare le brome au moyen du sulfate de cuivre et du permanganate, les chlorures s'il y en a restent dans les eaux mères.

— Sur la composition de bronzes préhistoriques de la Charente. Note de M. Chesneau.

Trois bronzes analysés proviennent d'une cachette découverte en 1893 à Vénat, commune de Saint-Yrieix, près d'Angoulême où l'on a trouvé dans un grand vase en terre 75 kilogrammes d'armes et objets divers en bronze, parmi lesquels un gros culot de cuivre et des déchets de fonte, donnant à penser que cette cachette est celle d'un fondeur. Un quatrième a été prélevé sur une hache à talon trouvée par M. Marandat à la Maison-Blanche, commune de Garat, arrondissement d'Angoulême.

Voici les résultats de ces analyses.

	Cachette de Vénat			Hache de la Maison Blanche %
	Culot de cuivre %	Base de lance %	Hache %	
Cuivre	99,13	88,62	87,09	87,17
Etain	—	7,58	10,74	11,69
Plomb	0,05	1,33	1,41	0,14
Fer	0,06	0,11	0,06	0,60
Nickel	Traces	Traces	Traces	0,39
Zinc	Traces	Traces	Traces	0,12
Antimoine	0,09	0,06	0,09	—
Phosphore	0,005	0,008	0,005	—
Soufre	0,71	0,08	0,15	—
Oxygène par différence	—	2,212	—	—
Total	100,045	100,000	99,545	100,11

La proportion presque identique de phosphore et d'antimoine dans les trois échantillons de la cachette de Venat, semble bien prouver que le cuivre qui a servi à faire des bronzes a la même origine que celui du culot,car on sait que, à l'inverse du soufre ces éléments se conservent sans variation sensible dans la fusion de l'alliage. Quant au bronze de la Maison-Blanche on n'a pu y doser ces éléments à cause de la trop faible quantité de métal dont on disposait, mais la présence du nickel qui est en proportion suffisante pour être dosée, indique que ce bronze n'a pas la même origine que celui de Vénat.

— Sur le calcul de la chaleur de combustion des acides organiques de leurs anhydrides et des éthers sels. Note de M. P. Lemoult.

L'auteur a appliqué aux acides organiques la formule qui lui a déjà servi pour calculer la chaleur de composés organiques.

— Recherches de l'isoglucosamine. Note de M. Maquenne.

Les bases qui ont été préparées par l'auteur et M. Roux en réduisant les aldosoximes par l'amalgame de sodium, présentent avec les glucosamines déjà décrites les mêmes relations qui existent entre les alcools polyatomiques et les sucres réducteurs. Il était, par suite, à prévoir que l'on pourrait passer des unes aux autres par simple fixation d'hydrogène ; c'est ce qui, en effet, a lieu avec l'isoglucosamine qui prend naissance, comme on le sait dans l'action de la poudre de zinc sur la phénylglucosazone en présence d'acide acétique. La réaction est particulièrement intéressante en ce sens qu'elle vient confirmer la formule attribuée à ce corps par M. Fischer, en se fondant sur sa transformation en lévulose par l'acide nitreux.

Traitée par l'amalgame de sodium en solution alcaline l'isoglucosamine donne un mélange de deux bases stéréoisomères appartenant à la série des glucamines, l'une est la *d*-glucamine proprement dite, l'autre est la *d*-mannamine, le fait vient confirmer d'une manière irréfutable l'existence d'une fonction α-cétonique dans la molécule de l'isoglucosamine et montre que cette base se comporte, vis-à-vis des agents réducteurs, exactement comme le *d*-fructose dont elle représente un dérivé immédiat.

Comme ce dernier, l'isoglucosamine fournit donc un nouveau moyen de passer de la série de la mannite à celle de la sorbite, ou inversement sans qu'il soit besoin d'éliminer l'azote : La *d*-glucosamine (de la chitine) n'est pas sensiblement attaquée par l'amalgame de sodium. Son oxime qui, théoriquement devrait fournir une base diamidée, est décomposée et donne de l'ammoniaque et des composés bruns incristallisables.

— Action du chlore sur l'acétate de baryum. Note de M. Albert Colson.

L'acétate de baryum en solution acétique traité par un courant de chlore donne un acétochlorure ($BaCl\ C^2H^3O^2 + C^2H^4O^2$), mais il n'a pas été possible d'obtenir un dérivé tétrabarytique de forme BaX^4 ; le baryum est donc resté invariablement divalent, comme si le bioxyde répondait à la constitution

$$Ba\langle\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}.$$

— Colorants azoïques, solides. dérivés de l'amino-anthraquinone. Note de M. Ch. Lauth.

Pour obtenir des colorants azoïques riches et résistant aux agents physiques au moyen de l'anthraquinone, il faut partir de l'α-amido-anthraquinone qui est diazotable. Le dérivé diazoïque obtenu se combine aisément aux phénols sulfonés ou non et aux amines en donnant des colorants rouges, amarantes, bruns, violets qui teignent facilement la laine en présence d'acide sulfurique et de sulfate de sodium.

— Etudes sur quelques pains anciens. Note de M. Lindet.

Plusieurs échantillons de pains anciens ont été examinés. L'un provenant de Pompéi était complètement carbonisé, il contenait 2,6 à 3,8 % d'azote, et donnait la réaction des chlorures. C'est dans un état analogue que se présentaient des pains découverts dans différents lacs, après l'incendie des stations lacustres. Dans un échantillon on a pu distinguer des débris de grains et spécialement de fragments de l'épiderme extérieur de la balle d'orge, et en même temps quelques grains d'amidon. Les pains trouvés dans des tombes égyptiennes sont admirablement conservés. Ceux qui ont été examinés n'étaient pas levés. L'on y a reconnu la présence de débris de l'enveloppe de l'orge ; la pâte renfermait du gluten et une quantité d'amidon que l'on peut considérer comme normale. Enfin un pain romain trouvé à Aoste contenait de l'amidon de froment et pas de gluten, il avait été transformé par moulage et remplissage en un morceau de grès à éléments granitiques.

— Sur la tectonique de l'île d'Eubée. Note de M. Deprat.

— Etude des contractions musculaires et des réflexes chez le *Stichopus rigalis*. Note de M. Victor Henri.

— Sur l'excitation des nerfs et des muscles par décharges de condensateurs. Note de M. J. Cluzet.

— Le siège des convulsions épileptiformes toniques et cloniques. Note de M. Nino-Samaja.

La zone corticale motrice est le centre exclusif des convulsions cloniques chez le chien et le chat adultes. Le reste de l'axe cérébrospinal ne peut donner, chez eux, que des convulsions toniques. Chez les mammifères moins élevés dans la série animale (lapins et cobayes), de même que chez le chien et le chat nouveaux-nés, et chez la grenouille verte, l'écorce motrice n'est pas le siège d'un centre convulsif.

Le bulbe ou l'isthme de l'encéphale chez le cobaye et le lapin, sont le siège de convulsions cloniques. Chez le cobaye et la grenouille verte le bulbe isolé de l'isthme de l'encéphale est encore le siège d'un centre convulsif tonique.

La moelle, dans toute son étendue, chez tous les mammifères, est le siège d'un centre exclusivement tonique ; elle ne provoque jamais de convulsions cloniques. Chez la grenouille verte, la moelle provoque, au contraire, les convulsions cloniques.

Le centre convulsif clonique remonte progressivement dans l'échelle animale, depuis la moelle jusqu'à l'écorce cérébrale bulbomédullaire, chez la grenouille verte, bulbaire ou basilaire, chez le cobaye et le lapin, il devient cortical chez le chien et le chat adultes.

Chez l'homme, puisque chez les décapités le tronc ne présente aucun signe de convulsion, le siège des convulsions toniques est exclusivement basilaire ; celui des convulsions cloniques, cortical.

— Sur la courbe des débits d'une source. Note de M. Edmond Maillet.

SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

Séance du 14 octobre 1903

Tétrachlorure de carbone. — A propos du prix proposé par M. Jos. Dépierre pour la fabrication à bon marché de ce produit, M. Georges Freyss fait l'observation suivante :

Nous avons eu l'occasion, lors du Congrès de chimie de Berlin, de visiter les vastes établissements Spindler, à Spindlersfeld. Sur notre demande, le directeur de l'usine, M. le Dr Gœhrig, nous a obligeamment donné les renseignements suivants :

Le tétrachlorure de carbone ne se prête pas au dégraissage, car il produit sur les opérateurs des effets anesthésiques comparable à ceux du chloroforme. La benzine de houille (benzène, benzol) est encore plus dangereuse : ses effets sont franchement toxiques. Le meilleur véhicule pour le dégraissage est la benzine de pétrole ; les ouvriers qui sont toute la journée dans une atmosphère chargée de vapeurs de ce corps n'en sont nullement incommodés et il n'y a jamais eu d'accident à déplorer. Un mélange de benzine de pétrole et de benzine de houille produit des effets analogues à ceux occasionnés par la benzine de houille elle-même.

Reste la question d'inflammabilité.

Le frottement des tissus, surtout des tissus de soie, produit, au sortir du bain de benzine, des étincelles électriques qui ont occasionné, dans le temps, de fréquents incendies dans l'usine Spindler. Pour empêcher ces effets électriques, M. Gœhrig se sert, depuis une dizaine d'années, d'un savon composé de :

4 parties oléine ; 4 parties alcool ; 1 partie ammoniaque,

qu'il incorpore dans la benzine à raison de 1/10 %. Cette précaution, doublée d'une mesure de sûreté purement physique, qui consiste à faire passer les tissus, au sortir du bain de benzine, sur une toile métallique, a donné d'excellents résultats, confirmés par le fait que, dans les dix dernières années, MM. Spindler n'ont eu aucun cas d'incendie de ce genre à enregistrer.

Les bacs qui contiennent la benzine sont des cuves en tôle dans lesquelles tournent des rectangles creux en bois qui renferment les tissus à dégraisser. Chaque bac est surmonté d'un châssis en tôle qui se termine par une cheminée. Ce châssis se fermant hermétiquement au moyen de deux volets en fer, permet d'isoler complètement toute cuve qui aurait pris feu.

Die Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie der Gespinstfasern. — M. Binder reconnaît la grande valeur de cet ouvrage, malgré quelques lacunes et quelques légères erreurs. Il propose au comité de demander à la Société industrielle une médaille d'argent pour l'auteur. — Le comité approuve ces conclusions et demande l'impression du rapport au Bulletin.

Mordançage de la laine ; emploi de l'acide lactique. — M. Alfred Abt dépose son rapport sur le pli cacheté n° 1275 de M. Fr. During, concernant le mordançage de la laine au moyen d'un mélange de sulfate d'alumine et d'acide lactique. Il constate que l'acide lactique préconisé par l'auteur dans le mordançage de la laine en alumine donne de bons résultats. Les nuance obtenues par teinture avec le rouge d'alizarine sont plus vives et plus solides au foulon, mais leur prix de revient est plus élevé.

Le comité demande l'impression du pli de M. During, suivi du rapport de M. Abt.

Emploi de l'hydrosulfite NF de Hœchst, pour remplacer le chlorage dans l'article impression rouge de paranitraniline. — Il suffit, d'après M. Alliston, de plaquer les pièces en une solution d'hydrosulfite de 10 à 15 grammes par litre et de vaporiser 3 à 5 minutes, pour obtenir des blancs parfaits. — Ce travail est renvoyé à l'examen de M. Stricker.

Chlorate de potasse électrolytique. — Le rapport de M. Nœlting sur le pli cacheté de M. Terrisse N° 693, du 30 juin 1892, concernant la fabrication électrolytique du chlorate de potasse en partant de $CaCl^2$ ou KCl, conclut à son dépôt aux archives. — Approuvé.

Acide α-naphtolmonosulfonique — Quant au pli N° 888 du 16 mai 1896 de M. Rob. Lepetit, concernant la préparation d'acide α-naphtolmonosulfonique 1 : 4 en traitant l'acide α-naphtylaminemonosulfonique 1 : 4 par le bisulfite de soude, M. Nœlting en propose la publication au Bulletin. — Adopté.

Amines primaires. — Pli cacheté N° 1170 de M. Rob. Lepetit. M Nœlting demande que ce pli, qui lui avait été renvoyé le 13 mai 1903, soit encore examiné par M. G. Freyss.

Demi-réserves sur mordant tannin émétique. — Plis Nos 1273 et 1303 des 22 juillet et 28 novembre 1901. — M. Bourry imprime du sel d'étain seul ou additionné de sulfocyanure d'ammonium. — L'examen de ces plis est renvoyé à M. Cam. Favre.

Bleu de Prusse développé sur rouge turc fini. — Pli cacheté N° 698 du 10 août 1892 de M. E. Bontemps. On imprime de la soude caustique et du ferricyanure de potassium épaissis à l'amidon et british gum, on passe au Mather Platt et développe en acide sulfurique additionné de sulfate ferreux.

Rouge d'alizarine sur violet d'alizarine. — Pli cacheté N° 701 du 29 septembre 1892, du même auteur.

— On imprime, sur tissu mordancé en fer, un sel d'alumine additionné de chlorure stanneux, fixant et teignant en alizarine.

Ces deux plis sont renvoyés à l'examen de M. H. Schmid.

Matières colorantes directes nouvelles. — Pli cacheté N° 699, de M. Ph. Barbier, déposé le 12 août 1892. — L'auteur signale toute une série de nouvelles couleurs immédiates, qu'il prépare par l'action de la benzidine diazotée et de ses congénères sur les dérivés des méta et des orthoamido et oxydiphényles. Ce travail est renvoyé à l'examen de MM. Nœlting et Freyss.

Matières colorantes nouvelles. — Pli cacheté N° 713, déposé le 19 décembre 1892 par M. Trillat. — L'auteur mentionne des matières colorantes nouvelles, qu'il obtient par l'action de la formaldéhyde sur les colorants de la série de la rosaniline, de la safranine, de l'acridine, de l'alizarine, et de la série azoïque contenant des groupes AzH^2 ou AzH. — L'examen de ce pli est confié à MM. Nœlting et Freyss.

Matières colorantes vertes. — Pli cacheté N° 728, déposé le 1er avril 1893, par M. J. Eliasberg. — L'auteur décrit un procédé pour l'obtention de matières colorantes vertes par l'action de la nitrosodiméthylaniline sur les benzophénones polyhydroxylées, et en particulier sur les acétones dérivés du pyrogallol. — Ce pli est renvoyé à l'examen de M. de La Harpe.

CORRESPONDANCE

A propos de M. Berthelot

28 octobre 1903.

« Mon cher Docteur,

« Qu'est ce qu'on va lire dans le *Moniteur* qui va paraître ? Ne manquez pas de relever que M. Berthelot consacre 4 pages des Comptes rendus pour apprendre au monde que les filaments des lampes à incandescence sont en charbon.

« Est-ce que vous m'envoyez les 2 Lavoisier ?

Cordialement votre... »

Les deux Lavoisier demandent une explication. Il y a le Lavoisier de E. Grimaux, publié en 1888, après quinze années de recherches et d'études, qui fut pillé outrageusement et la notice sur Lavoisier de M. Berthelot (1) parue en 1890, à la même librairie. C'est pour se mettre à l'œuvre et relever les termes de comparaison que notre collaborateur réclame avec instance les deux Lavoisier afin de faire acte de justice.

C'est extraordinaire le nombre de gens que les articles du *Moniteur Scientifique* sur M. Berthelot ont intéressé.

Un autre correspondant nous écrivait :

10 septembre 1903.

« Monsieur,

« Depuis plusieurs mois déjà je vois par ci par là, dans les journaux, des extraits d'articles consacrés par vous à Monsieur Berthelot. . . . .

« Mais je serais si désireux d'être au courant de la campagne que vous avez menée, que je me permets cette indiscrétion.

« Vous metteriez le comble à votre amabilité si vous pouviez me dire l'époque où ont été publiés vos articles, principalement sur l'Observatoire de Meudon et son jardin d'essai. . . . .

15 septembre 1903.

« Je suis vraiment confus de la peine que vous avez prise en m'envoyant ces numéros du *Moniteur Scientifique* qui m'ont vivement intéressé ; j'ai particulièrement savouré leur lecture au moment où M. Berthelot triomphait à peu de frais et avec peu de style sous la pluie de Tréguier. . . . . .

« C'est une œuvre de probité et de charité pour les humbles que vous avez entreprise en dépouillant ainsi M. Berthelot de gloires auxquelles il n'a nul droit. ». . . . .

Nous avons reçu aussi une lettre sur le rôle de M. Berthelot *Président de la Commission des explosifs* au ministère de la guerre à propos de la mélinite et de la fulgurite, insistant sur son rôle néfaste. Ce sera pour plus tard.

Enfin de l'étranger on nous écrivait :

7 Juillet 1903.

Ich habe den Abzug des Artikels bekommen, der über Berthelot und den Nobelpreis handelt. Prof... und ich haben sich sehr dafür interessiert. . . . .

Bitte wollen Sie uns einige, etwa 20 Einzelabzüge machen lassen ? Herr Prof... möchte die selben gerne an einige Herren versenden, die sich dafür interessieren worden, und die einen Einfluss auf die Ausgabe des Nobelpreises haben. . . . .

(1) E. Grimaux nous a signalé autrefois une erreur qui s'était glissée dans son Lavoisier et que M. Berthelot a religieusement reproduite dans sa notice.

En voici la traduction :

J'ai reçu le tirage à part de l'article qui concerne Berthelot et le prix Nobel. Le Prof... et moi, nous nous y sommes fort intéressés . . . .

Voulez-vous, je vous prie, nous en faire parvenir environ vingt exemplaires (1)? M. le Prof... pourrait les adresser volontiers à quelques savants, qui y prendront de l'intérêt et qui ont une influence sur l'attribution du prix Nobel . . . .

Il convient donc de continuer « l'œuvre de probité et de charité pour les humbles » que nous avons entreprise. Le numéro de janvier 1904 contiendra un article de notre collaborateur L. Naudin sur l'histoire de la Synthèse de l'alcool.

Le *Moniteur Scientifique* ne pourra pas mieux commencer l'année.

NÉCROLOGIE

Charles-Eugène Gassmann

Nous avons le vif regret d'annoncer à nos lecteurs la mort de notre collaborateur Charles-Eugène Gassmann. Brillant élève de l'Ecole de chimie industrielle de Mulhouse, il en était sorti avec les fortes connaissances que les étudiants y acquièrent sous la direction de leur maître Noelting. Dès ses premières études il s'était adonné à la lecture du *Moniteur Scientifique* dont il devait devenir dès 1894 un des collaborateurs les plus dévoués. Ses premières recherches originales parurent sous forme de notes dans les Comptes-rendus de l'Académie des sciences :

Sur quelques dérivés de l'Eugénol (2) ; Etude sur la péridinitronaphtaline (3) ; Dosage rapide des composants d'un mélange des amine primaire, secondaire, tertiaire, ayant le même radical aliphatique (4). Cette année il donna au *Moniteur Scientifique* un travail de longue haleine, le résumé très étendu des travaux parus sur la constitution des alcaloïdes de la coca et de la belladone (5). L'année suivante nous trouvons deux notes de lui dans les Comptes-rendus de l'Académie des sciences, la première était relative à la formation de la vanilline au moyen de l'acide vanilloylcarbonique en traitant cet acide par l'aniline. La seconde (6) portait sur la transformation de l'eugénol en isoeugénol.

Quelques mois après il faisait paraître dans les « *Berichte* » (XXIX, 1243 et 1521), et communiquait à la *Société industrielle de Mulhouse* un mode de préparation des binitronaphtalines.

Dès 1894 il avait collaboré au *Moniteur Scientifique* en écrivant une revue (7) des travaux récents sur la constitution des alcaloïdes des quinquinas, qu'il mettait à jour en 1897 (8). Un travail soumis par lui à la *Société industrielle de Mulhouse* « Sur l'application des dissolvants organiques en impression » (9) et des observations sur la copulation des dérivés diazoïques avec les phénols (10) montrait sa compétence dans cette branche de la chimie industrielle.

En collaboration avec son ami R. Bernard, il résumait après un historique de la question un travail de MM. Albert Scheurer et Brylinski concernant la « Teinture des matières colorantes sur mordants métalliques » (11).

En 1898 sa collaboration fut particulièrement précieuse. Dans son historique sur le mercerisage des fibres végétales (12), au moment même où le brevet Thomas et Prévost attirait l'attention du monde industriel, il exposait les différentes méthodes de mercerisage, et les brevets qui s'y rattachaient.

Ce fut cette année qu'il commença ses premières revues sur les progrès réalisés dans l'impression et la teinture (13). Entre temps il avait écrit un historique du groupe des dérivés azoïques des safranines (14). En 1899, revenant sur le mercerisage, sous le nom de Progrès réalisé dans la technologie des fibres (15) (*Moniteur Scientifique*, février 1899) il publiait un grand article qui sera toujours consulté, pour la discussion approfondie qu'il donna des différents brevets, des appareils appropriés et des recettes.

Dans les numéros de février, p. 115, mars, p. 169, avril, p 257, juillet, p. 493, octobre, p 711, il tenait le lecteur au courant des progrès réalisés dans le domaine des matières colorantes Son activité s'était particulièrement dépensée, dans cette année, comme s'il avait pressenti que sa collaboration allait bientôt s'atténuer.

C'est à la fin de 1899 en effet qu'il partit pour le Congo où il fut atteint de la fièvre bilieuse hématurique, dont il n'a jamais pu se relever et qui l'enlève aujourd'hui en pleine force intellectuelle, à peine âgé de 31 ans.

La mort de Ch.-E. Gassmann est un deuil pour le *Moniteur Scientifique* qui perd en lui un de ses plus dévoués collaborateurs et amis.

---

(1) Nous avons adressé 150 exemplaires.
(2) *Moniteur Scientifique*, avril 1896, p. 134. — (3) *Mon. Scient.*, juin 1896, p. 475.
(4) *Mon. Scient.*, octobre 1896, p. 783.— (5) *Mon. Scient.*, 1896, août, p. 577, octobre, p. 723, décembre, p. 875.
(6) *Mon. Scient.*, février 1897, p. 184. — (7) *Mon. Scient.*, octobre 1894, p. 774.
(8) *Mon. Scient.*, juin 1897, p. 416. — (9) *Mon. Scient.*, août 1897, p 630.
(10) *Mon. Scient*, septembre 1897, p. 703. — (11) *Mon. Scient.*, novembre 1897, p. 807.
(12) *Mon. Scient.*, février 1898, p. 111. — (13) *Mon. Scient.*, 1898, mai, p. 327 et août, p. 542.
(14) *Mon. Scient.*, juin 1898, p. 397. — (15) *Mon. Scient.*, février 1899, p. 94.

TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES

PAR ORDRE DE PUBLICATION

Contenues dans la IIe partie (IIe semestre de l'année 1903) du tome XVII (4e série) du *Moniteur Scientifique* (*)

(*) Abréviations :
A. G. A. F. : Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, à Berlin.
B. A. S. F. : Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen.
C. P. C. A. : Compagnie parisienne de couleurs d'aniline.
F. F. B. : Farbenfabriken vorm. F. Bayer et Cie, à Elberfeld.
F. M. L. : Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst.

AOUT 1903. — 740e Livraison.

Corps gras.

SEPTEMBRE 1903. — 741e Livraison

Société industrielle de Mulhouse.

Correspondance.

Revue des brevets.

Brevets concernant les matières colorantes au point de vue de leurs applications à la teinture.

A. — *Brevets anglais*, analysés par M. Wahl.

B. — *Brevets américains*, analysés par M. Jandrier.

C. — *Brevets français*, analysés par M. Thabuis.

Brevets pris à Paris.

OCTOBRE 1903, — 742e Livraison

Grande industrie chimique

Eclairage

Sucre et fermentation

NOVEMBRE 1903. — 743e Livraison.

Photographie.

Electrochimie et Electrométallurgie.

Chimie analytique appliquée.

Varia.

Académie des Sciences.

Revue des brevets.

Brevets pris à Berlin, Londres, etc.

— Obtention d'un extrait de tanin, par Klenk, p. 185.

Brevets divers, p 185. — Dévulcanisation du caoutchouc, par Chautard et Kessler, p. 185. — Procédé pour rendre ininflammables les matières textiles, p. 185. — Apprêt pour fibres végétales, par Aspinall, p. 186. — Imperméabiliser les étoffes, par Blenio, p. 186. — Substance solide à base d'huile et de cellulose, par Scammel et Muskett, p. 186. — Composition pour allumettes, par Chemische Fabrik Griesheim Elektron, p. 186. — Mélange pour feux d'artifice, par del Grande, p. 186. — Explosifs de sûreté, par Mc. Cracken, p. 186. — Celluloïde ou dérivé de la pyroxyline et procédé de fabrication, par Zühl, p. 186. — Nouvel engrais artificiel, par Cyanid Gesellschaft p. 186 — Traitement des huiles de créosote, par Bilfinger, p. 186. — Composition antiseptique, par Bush, p. 186. — Peinture, par Cushing Adams, p. 186. — Engrais artificiel, par Jaracki, p. 186. — Ciment, par Joseph, p. 186.

Brevets pris à Paris

Alcool. — Boissons. — Ether. — Vinaigre, p. 187. — Clarification de liquides au moyen de la gélatine, par Pharmaceutisches Institut Ludwig Wilhelm Gans, p. 187. — Traitement des vinasses de distillerie, par Sudre, p. 187. — Fabrication du moût à l'aide de malt décomposé en amandes et enveloppes, en vue d'obtenir spécialement de la bière blonde, par Lapp, p. 187. — Fabrication industrielle de l'alcool par synthèse, par Société Jay et Cie, p. 187. — Procédé de fermentation de mélasses de betteraves et toutes matières amylacées de même que préparation de levures pressées, par Effront, p. 187. — Perfectionnements à la fabrication de l'alcool, par Dromain, p. 187. — Traitement des mélasses en vue d'en faciliter la fermentation, par Collette et Bordin, p. 187.

Sucre, p. 187. — Procédé d'épuration et de décoloration des liquides et en particulier des liquides saccharins par dialyse électrique avec un halogène (chlore), par Spillern Spitzen, p. 187. — Procédé dit de sulfocarbonatation pour l'épuration et la décoloration des jus sucrés de betteraves et de cannes, par Weissberg, p. 188. — Transformation de la cellulose des végétaux en glucose et ses dérivés, par Reynaud et Bonna, p. 188. — Système de cristallisation rapide et profonde des sirops, égouts et mélasses de sucrerie et raffinerie, et de séparation des cristaux sous pression gazeuse, par Delafond et Horsin-Déon, p. 188. — Purification électrolytique des jus, par Kollrepp et Wohl, p. 188. — Perfectionnements dans le traitement du sucre ou des solutions sucrées et dans les compositions d'épuration employées dans le dit traitement, par Federal Refining Company, p. 188. — Epuration des jus sucrés, par Lachaux, p. 188. — Procédé de fermentation des mélasses sans dénitrage préalable, par Jacquemin, p. 188. — Epuration intensive des jus sucrés, par Wackensie, p. 188. — Traitement des solutions sucrées, par Nowak, p. 188. — Nouveau procédé d'obtention des sucres de premier jet, par Société Anonyme de la Raffinerie nouvelle d'Aubervilliers, p. 188. — Procédé pour régler la sursaturation pendant la cuite des jus sucrés, purs, notamment de jus épaissis, par Claassen, p. 189. — Procédé de purification et de conservation du sucre brut, par Wernick, p. 189. — Fabrication d'un charbon dénommé noir végétal, par Klingelhœffer et Halse, p. 189.

Substances organiques et alimentaires et leur conservation, p. 189. — Procédé de traitement, séchage, ignifucation, imputrescibilité des bois verts par le courant alternatif, par Guidi, p. 189. — Perfectionnements apportés à la préservation du bois, par Ferrell, p. 189. — Fabrication du sel de cuisine par évaporation dans le vide, par Société dite Salinen Direction Lunebourg, p. 189. — Conservation de la viande, par Guttemann, p. 189. — Fabrication d'albumines incolores, inodores, insipides, d'origine animale, par Jolles, p. 189. — Fabrication de caséine dégraissée, par Mierisch et Eberhardt, p. 189. — Production de substances azotées, par Polzeniusz, p. 189. — Farine de suralimentation dite « Farine d'Isis lecithinée », par Prat et Bassot, p. 189. — Nouveau produit conservateur de substances organiques, par Klett et Potel, p. 190. — Procédé pour extraire la gélatine et la colle des os, par Hilbert et Société dite Bayerische Actien Gesellschaft für Chemische und Landwirthschaftlich Chemische Fabrikation, p. 190. — Nouveau procédé pour la dessiccation et la conservation du lait, par Hatmaker, p. 190. — Fabrication de colle et de gélatine au moyen de cuir et des déchets de cuir, par Société dite Chemische Düngerfabrik Vogtmann et C°, p. 190. — Fabrication d'agglutinants et deliants avec de l'amidon, par Haak, p. 190.

Engrais, p. 190. — Dessiccation et solidification des matières fécales pour engrais, par Steyaert et Cie, p. 190. — Verdet neutre spécial, adhérent, pour le traitement des maladies de la vigne, des arbres et de toutes les plantes en général ou pour tout autre usage, par Fafourneaux, p. 190. — Procédé et produit dénommé « Phospho-zinco-alumino-magnésien » applicable au traitement des vidanges et toutes eaux contenant des matières organiques albuminoïdes insolubles, par Lallemand et Gouttierre, p. 190. — Procédé de préparation d'engrais potassiques riches en azote, par Jacquemin, p. 190. — Nouveau traitement industriel des craies phosphatées donnant naissance à un nouveau produit agricole, la chaux phosphatée, et permettant en outre l'exploitation des gisements les plus pauvres en acide phosphorique par l'augmentation du rendement actuel en phosphate tribasique de chaux, par Cochet dit le Comte, p. 190.

Corps gras. — Parfumerie. — Bougie. — Savon, p. 191. — Fabrication au moyen d'huile de poisson d'un produit inodore destiné à remplacer le suif, par Sandberg, p. 191. — Composition opérant le refroidissement des huiles de graissage, par Straup, p. 191. — Nouveaux produits destinés à l'éclairage et leur procédé de fabrication, par Lewy, p. 191. — Nouveau procédé de décoloration des huiles végétales employées en peinture, par Tedesco, p. 191. — Perfectionnements aux procédés pour solidifier et épaissir les huiles, par Skammel et Muskett, p. 191. — Transformation en corps gras et en savons des carbures d'hydrogène de la série homologue C^nH^{2n+2} existant dans les pétroles et dans la vaseline, par Reale, p. 191. — Savon liquide pour le nettoyage des mains et de tous les objets souillés de graisse ou d'huile, par Société Thiébaud et Cie, p 191. — Fabrication de parfums synthétiques en employant le camphénilide d'acétone, par Chemische Fabrik auf Aktien, p. 191. — Perfectionnements apportés à la fabrication des bougies, couleur à la cire, onguents, etc., et produits nouveaux destinés à cette fabrication, par Liebreich, p. 191. — Extraction de la paraffine des huiles minérales et des hydrocarbures d'origine minérale, ainsi que pour la séparation et l'extraction des produits oxydés et la fabrication des huiles destinées au graissage, par Singer et Pauli, p. 191. — Extraction de la

Table générale des Matières par ordre Alphabétique

CONTENUES

DANS L'ANNÉE 1903 DU MONITEUR SCIENTIFIQUE (*)

A

(*) Les chiffres en caractères romains indiquent les livraisons de l'année 1903. — I. Janvier, liv. 733. — II. Février, liv. 734. — III. Mars, liv. 735. — IV. Avril, liv. 736. — V. Mai, liv. 737. — VI. Juin, liv. 738. — VII. Juillet, liv. 739. — VIII. Août, liv. 740. — IX. Septembre, liv. 741. — X. Octobre, liv. 742. — XI. Novembre, liv. 743. — XII. Décembre, liv. 744.

B

C

D

E

F

G

H

L

M

N

O

P

T

V

W

Table des noms d'Auteurs par ordre Alphabétique

M

N

P

Q

R

S

CHOIX DE BREVETS

PRIS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

SUR LES ARTS CHIMIQUES

PARUS DANS LE MONITEUR SCIENTIFIQUE

PENDANT

L'ANNÉE 1903

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par MM. Bach et Jandrier

PRODUITS ALIMENTAIRES. — BOISSONS

Procédé pour l'obtention de liqueurs de fruits non alcooliques et claires. Dr Carl Enoch, à Hambourg. — (Br. allemand 130103, du 15 août 1900.)

Les fruits, leur sève ou extraits sont chauffés sous pression en vase clos en présence d'acide tartrique étendu.

Procédé pour la production de boissons non alcooliques et contenant de l'acide carbonique par fermentation. Dr Henry-Frédéric Pitoy, à Reims. — (Br. allemand 130625, du 29 décembre 1900.)

Pour la production de la boisson, on emploie le ferment *leuconostoc dissilens* qui, introduit dans le liquide sucré, dédouble le sucre en dextranose et acide carbonique, sans donner lieu à la formation d'alcool.

Procédé pour recouvrir le café et ses succédanés d'une couche de résine et de sucre. Max Simon, à Hambourg. — (Br. allemand 131277, du 20 février 1900.)

On fait dissoudre la résine dans l'ammoniaque, avec addition éventuelle de sucre, et on enduit de cette solution les fèves de café.

Procédé pour la production de chocolats. Adolf-Christian-Max Niek, à Hambourg. — (Br. allemand 131277, du 20 février 1900.)

Le sucre raffiné, que l'on incorpore d'ordinaire au cacao par des voies mécaniques, provoque la soif. Pour parer à cet inconvénient, les fèves de cacao sont trempées dans un sirop de sucre, torréfiées dans ce sirop et finalement transformées en chocolat.

Procédé pour la production de conserves de thé et de café à base de sucre. Ludwig Seisser, à Munich. — (Br. allemand 131095, du 29 janvier 1901.)

L'arome du thé ou du café est transporté sur du sucre au moyen d'un courant de gaz inerte (acide carbonique, hydrogène) que l'on fait passer sur les produits chauffés. Le thé et le café désaromatisés sont transformés en extraits que l'on mélange au sucre aromatisé. Le tout est moulé et séché.

Procédé pour transformer la bouillie de fruit en un produit sec et pouvant se conserver. R. Frings, à Hanovre. — (Br. allemand 129968, du 23 mai 1900.)

On prépare d'abord une pâte de fruits en faisant bouillir l'extrait de fruit avec de l'agar-agar et du sucre. Cette pâte est modérément séchée et divisée en petits morceaux gélatineux. Ces morceaux sont employés à la place du sucre pour préparer une nouvelle pâte de fruits.

On répète cette opération jusqu'à ce que le sucre de fruits soit entièrement amené à l'état cristallin.

Procédé d'obtention d'un lait modifié de façon à le rendre plus facilement digestible. Farbwerke, autrefois Meister, Lucius und Brüning, à Francfort-s/M. — (Br. américain 700631. — 4 décembre 1900. — 20 mai 1902.)

Le lait de vaches ou de chèvres est rendu plus facilement digestible pour les malades et les enfants par le traitement suivant :

On coagule le lait par addition de présure, puis sépare la caséine qu'on divise mécaniquement en très petits flocons qui restent en suspension dans le petit lait. Le produit obtenu ressemble absolument au lait et a le même goût que lui.

CORPS GRAS. — SAVONS. — RÉSINES

Procédé pour extraire la sylvine du sel brut. Dr Dietrich Marck, à Wiesbaden.— (Br. allemand 128999, du 14 mars 1901.)

Le sel brut est traité par un liquide dissolvant sous pression.

Procédé pour la production d'un succédané de l'huile de lin pour la fabrication de linoleum, de toiles cirées, etc. Dr J. Hertkarn, à Berlin. — (Br. allemand 129809, du 12 décembre 1900.)

On refroidit des huiles de poisson, préalablement blanchies, à la température de — 3° à — 25° et on sépare les dépôts solides.

Procédé pour débarrasser les bains de savon des précipités formés par les savons calcaires et magnésiens. Julius Stockhausen, à Krefeld. — (Br. allemand 129844, du 28 juillet 1897; addition au brevet 126541, du 28 juillet 1897.)

Les savons gélatineux obtenus en saponifiant l'huile de ricin sulfonée possèdent les propriétés de dissoudre les savons calcaires et magnésiens, vu que les savons calcaires et magnésiens de ces acides gélatineux sont solubles dans l'eau.

Raffinage des huiles. Edouard Douillet, à La Garenne-Colombes. — (Br. américain 700181. — 14 juin 1901. — 20 mai 1902.)

Les huiles sont dissoutes dans de la benzine, puis traitées par un courant de vapeurs alcooliques et un courant de vapeur d'eau et enfin filtrées.

CIRES. — RÉSINES. — CELLULOID

Procédé pour la production de masses ressemblant au celluloïde. Dr Zühl et Eisemann, à Berlin. — (Br. allemand 128956, du 21 mars 1901.)

Le camphre employé jusqu'ici dans la fabrication du celluloïde est remplacé entièrement ou en partie par des substitués mono ou polyhalogénés des hydrocarbures aromatiques.

Procédé pour dévulcaniser le caoutchouc. O. Duwez, à Enghien. — (Br. américain 696423. — 16 septembre 1901. — 1er avril 1902.)

Le caoutchouc divisé est mis à bouillir dans de l'eau de chaux.

PHOTOGRAPHIE

Révélateur photographique. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américains 703241 à 703243. — 17 juillet 1901. — 24 juin 1902.)

Ce produit est obtenu en traitant la pyrogallol par le diméthylamine et isolant le produit d'addition formé Il a pour formule $C^6H^3 OH)^3 - AzH(CH^3)^2$, c'est une poudre cristalline fusible à 163° C., facilement soluble dans l'eau, insoluble ou difficilement soluble dans l'alcool et l'éther, il est décomposé par les alcalis et s'emploie, pour le développement, dans une solution aqueuse de sulfite de sodium.

ESSENCES. — PARFUMS

Procédé pour la fabrication de l'acide anthranilique. Basler chemische fabrik, à Bâle. — (Br. allemand 130301, du 22 janvier 1901.)

On obtient l'acide anthranilique en faisant bouillir la phtalylhydroxylamine avec une solution de soude :

$$\left<\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right> Az.\,OH + H^2O = \begin{matrix} AzH^2 \\ COOH \end{matrix} + CO^2$$

Procédé pour la fabrication de l'acide anthranilique. Basler chemische fabrik, à Bâle. — (Br. allemand 130302, du 28 juin 1901 ; addition au brevet 130301, du 22 janvier 1901.)

A la place de la phtalylhydroxylamine, on peut employer des sels alcalins, que l'on chauffe avec la soude ou la potasse en solution aqueuse ou en solution alcoolique plus ou moins étendue.

Procédé pour l'obtention de la pseudoionone. Haarmann und Reimer, chemische fabrik zu Holzminden, à Holzminden. — (Br. allemand 130457, du 26 avril 1900 ; addition au brevet 127661, du 14 mars 1900.)

A la place des peroxydes alcalins et des oxydes ou peroxydes alcalino terreux on peut employer, pour effectuer la condensation du citral avec l'acétone, l'oxyde de lanthane, l'oxyde de plomb et les sels boriqués, c'est-à dire des corps peu solubles dans l'eau et peu alcalins. En effet, en opérant en l'absence d'eau, il suffit de faire bouillir le citral et l'acétone dans des vases en verre de certaine sorte pour que l'alcali du verre produise la condensation. La faible alcalinité du milieu a pour effet de réduire au minimum la résinification du produit.

Procédé pour la production d'acide anthranilique au moyen d'acide sulfanthranilique. Kalle et Cie, à Biebrich-s/R. — (Br. allemand 129165, du 24 novembre 1900.)

En traitant l'acide orthotoluèneparasulfonique par les alcalis aqueux, on obtient l'acide sulfanthranilique $AzH^2 : COOH : SO^3H = 1 : 2 : 5$. Réduit par l'amalgame sodique, celui-ci fournit facilement l'acide anthranilique.

Procédé pour l'obtention de l'ionone. Haarmann et Reimer, à Holzminden. — (Br. allemand 129027, du 9 novembre 1900. Addition au br. 73089, du 25 avril 1893.)

Pour obtenir un produit formé presque exclusivement par l'α-ionone, on effectue la conversion de la pseudoionone en ionone au moyen d'acide phosphorique à une température douce.

Procédé de préparation d'α-ionone. Chuit, Naef et Cie, à Genève. — (Br. américain 702126. 25 septembre 1901. — 10 juin 1902.)

La pseudo-ionone est traitée à basse température par l'acide phosphorique, le produit additionné de chlorure d'ammonium est traité par le sulfite de sodium, puis on ajoute peu à peu du chlorure de sodium et précipite quantitativement de ce mélange le sel de sodium de l'acide hydrosulfonique de l'α-ionone qui, décomposé convenablement, fournit de l'α-ionone pure et parfaitement incolore.

Dérivé du menthol. Edgard Wedekind, à Tübingen. — (Br. américain 703104. — 25 février. — 24 juin 1902.)

Ce produit est le dérivé chloré d'un éther méthylique du menthol. Il se présente sous la forme d'un liquide jaune huileux d'une odeur piquante particulière. Il a pour formule $C^{10}H^{19}CH^2Cl$, sa densité est d'environ 0,982, il est insoluble dans l'eau et l'alcool, facilement soluble dans l'éther et le chloroforme.

COMBUSTIBLES. — ECLAIRAGE. — GAZ. — ALLUMETTES

Procédé pour la purification de l'acétylène. John Armstrong Burgess, à Village of Bradford, et George Dunstan, à Toronto, Canada. — (Br. allemand 129522, du 26 février 1901.)

On fait passer l'acétylène brut dans des chambres contenant de la lave ou autres pierres réfractaires et chauffées à une température voisine de la température de décomposition de l'acétylène. Ce traitement suffit pour détruire l'acide hydrofluosilicique et aussi d'autres composés phosphorés et carbonés.

Procédé pour la production d'allumettes sans tête. Paul Stricker, à Copenhague. — (Br. allemand 129327, du 23 mars 1901.)

Le bois des allumettes est imprégné d'une solution de chlorate cupritétrammonique et légèrement chauffé. Le sel perd 2 molécules d'ammoniaque et se transforme en chlorate cupridiammonique insoluble.

Allumettes s'enflammant à toutes les surfaces avec tête garantie contre la combustion spontanée. Dr Steiger, à Saint-Gall, Suisse. — (Br. allemand 129991, du 15 mai 1901.)

La tête de l'allumette encore humide est plongée dans une poudre métallique qui, après dessiccation, forme une cuirasse métallique. La poudre d'aluminium se prête très bien à cet usage.

Procédé pour la production de fils pour corps à incandescence. Achille-M. Palissetty, à Paris. — (Br. allemand 129013, du 12 juin 1900.)

Les sels de métaux rares sont dissous dans l'eau, et la solution obtenue est évaporée jusqu'à ce que le poids du résidu soit égal ou inférieur à celui du sel employé. On obtient de cette manière une masse fondue à laquelle on ajoute goutte à goutte de l'alcool. Si l'on a affaire à des nitrates, l'alcool est ajouté jusqu'à ce qu'il se dégage des vapeurs nitreuses. Le sirop obtenu est traité par de la gélatine, du collodion, etc. et tiré en fils. Avant de tisser les fils, on les passe dans un bain d'ammoniaque, ce qui les rend plus flexibles.

Procédé pour enrichir le gaz d'éclairage au moyen de gaz d'huile. John Randolph Mc Lean, à Cincinnati, États-Unis. — (Br. allemand 130192, du 6 février 1901.)

Dans la cornue pour la distillation de la houille, on place une autre cornue dans laquelle aboutit un tuyau amenant l'huile. Celle-ci se vaporise dans le tuyau, se gazéifie dans la cornue et le gaz formé vient se mêler au gaz de houille.

POUDRES ET MATIÈRES EXPLOSIVES

Procédé pour la production d'une matière explosive. Georg Benave, à Kingsbury, Angleterre. — (Br. allemand 129284, du 7 décembre 1899.)

D'après ce procédé, toutes les opérations dont se compose la fabrication d'un explosif, seraient effectuées dans un seul et même appareil.

Procédé pour la production d'explosifs à base de nitrate d'ammoniaque. Sprengstoff actiengesellschaft carbonit, à Hambourg. — (Br. allemand 129481, du 29 octobre 1899.)

Les matières premières — par exemple, nitrate d'ammoniaque, trinitrotoluène et farine de céréales — finement moulues sont mélangées par des moyens mécaniques, comme à l'ordinaire. Le mélange est ensuite humecté d'eau en quantité suffisante pour former un empois, cette opération étant effectuée dans un appareil qui permet de bien remuer la masse en la chauffant graduellement. Dans cet appareil la masse est moulue jusqu'à ce qu'elle devienne sèche.

Procédé pour la fabrication d'une poudre à faible fumée. Pulverfabrik Hassloch-s/M., Schmidt et Bükner, à Hassloch. — (Br. allemand 130523, du 7 avril 1901.)

De la nitrocellulose en poudre (2 kilogrammes) est mélangée avec de l'amidon (1 kilogramme) sec ou gonflé. Dans ce dernier cas, le mélange est séché. La masse obtenue est introduite par petites portions dans de l'acide nitrique concentré (10 kilogrammes) et fortement refroidi. La pâte translucide formée est traitée suivant le cas, par l'acide sulfurique ou par une grande quantité d'eau. On obtient une masse solide qui est débarrassée de l'acide et granulée.

Procédé de traitement de la poudre à canon. J.-W. Jones, à Barwich. — (Br. américains 693547 et 693548. — 19 avril 1900. — 18 février 1902.)

Ce procédé consiste à recouvrir la poudre gélatinisée et granulée d'une couche de cire de carnanba ayant un point de fusion inférieur à 85° C, puis à saupoudrer avec du graphite pulvérisé de façon à ce que chaque grain de poudre soit parfaitement enrobé et recouvert de graphite.

Procédé d'obtention d'un nouvel explosif. J. Bonnet, à Paris. — (Br. américain 695667. — 5 décembre 1900. — 18 mars 1902.)

On dissout dans un acide gras un dérivé de l'acide picrique et ajoute ensuite une substance susceptible de favoriser la combustion.

Composé à base de pyroxyline. J.-B. Bonnaud, à Ostende. — (Br. américain 697790. — 11 novembre 1901. — 15 avril 1902.)

La pyroxyline est dissoute dans de l'alcool méthylique camphré, on y ajoute une solution obtenue en dissolvant de la résine copal dans de l'huile de ricin bouillante, on peut aussi ajouter de la litharge, de l'acétate de plomb, de la vanilline, etc.

Composition pour allumettes. Robert Gans, à Pankow. — (Br. américain 698698. — 21 décembre 1898. — 22 avril 1902.)

Cette composition renferme un sel de l'acide tétrathionique et une substance susceptible de dégager rapidement de l'oxygène.

Poudre sans fumée. J.-A. Denton et J.-H. Preas, à Johnson city Tenn. — (Br. américain 701802. — 8 mars. — 3 juin 1902.)

A un mélange de chlorate de potassium et d'huile de lin cuite on incorpore de la farine de blé et de l'eau de façon à obtenir une masse pâteuse, on sèche ensuite et écrase, on pulvérise le produit sec [1].

Poudre sans fumée. Carl-O. Lundholm, à Stevenstone, Ecosse. — (Br. américain 701591. — 28 février. — 3 juin 1902.)

Cette poudre est constituée par un mélange de nitroglycérine, de nitrocellulose, de phtalate de diamyle incorporé dans une gelée minérale.

Préparation de collodion pour la manufacture de soie artificielle. Jules Donge, à Paris. — (Br. américain 699155. — 6 mars. — 6 mai 1902.)

La pyroxyline est amenée à ne renfermer que de 6 à 10 % d'eau, on la dissout ensuite dans un mélange alcalin d'alcool et d'éther.

Nouveau composé de nitrocellulose et de caséine. Charles Bernadac, à Paris. — (Br. américain 700471. — 4 février. — 20 mai 1902.)

Pour obtenir un composé homogène de caséine et de nitrocellulose, on forme une masse plastique avec de la caséine et une solution de borax, l'excès d'eau séparé de la masse est plongé dans de l'alcool pour déplacer une partie de l'eau absorbée, on sépare ensuite l'excès de liquide et malaxe la masse avec de la nitrocellulose jusqu'à ce qu'on obtienne un tout homogène.

Composé de pyroxyline. Ernst Zühl, à Berlin. — (Br. américain 700884. — 17 novembre 1900. — 27 mai 1902.)

Ce nouveau produit renferme de la pyroxyline ou nitrocellulose et un éther composé tel que l'éther diphénylcarbonique — tricrésylcarbonique ou trinaphtylcarbonique.

Production d'un composé de pyroxyline. Ernst Zühl, à Berlin. — (Br. américain 700885. — 2 juillet 1901. — 27 mai 1902.)

La nitrocellulose est combinée à un ou plusieurs membres des éthers composés formés au moyen d'acide phosphorique et d'hydrocarbures monooxygénés de la série aromatique, triphényl, tricrésyl ou trinaphtylphosphate en se servant d'un solvant approprié.

Composé de pyroxyline. Isidor Kitzee, à Philadelphie. — (Br. américain 701357. — 8 février. — 3 juin 1902.)

Ce composé est obtenu en ajoutant ou incorporant du soufre à un composé de cellulose ou à de la cellulose amorphe, puis en chauffant de façon à obtenir une sorte de vulcanisation.

Le produit obtenu peut être avantageusement employé comme isolant électrique.

ENGRAIS. — AGRICULTURE

Procédé pour la production d'un engrais au moyen de lessives résiduaires cellulososulfitiques et de farine de scories phosphatées. Otto Arlt, à Görlitz. — (Br. allemand 128213, du 29 décembre 1898).

Les lessives résiduaires de la fabrication de la cellulose par le procédé au bisulfite sont évaporées à consistance sirupeuse et mélangée de leur poids de farine de scories phosphatées de manière à former une masse sèche. La solubilité dans le citrate des phosphates est portée au maximum, soit de 73 à 98 %.

Procédé pour la fabrication d'un engrais stable au moyen de farine de scories phosphatées, de phosphates bruts ou de superphosphates et de sels d'ammonium. Wilhelm Otto Luther, à Dortmund. — (Br. allemand 129034, du 31 octobre 1900.)

On mélange des sels ammoniacaux, — par exemple, du sulfate d'ammoniaque — avec des résidus pressés de la fabrication du sucre et on broie le tout avec de la farine phosphatée. La présence de résidus empêche la perte d'ammoniaque et rend le produit plus facile à étendre.

Procédé pour la production d'un fourrage très digestible au moyen de paille, de bois, etc. Dr Franz Lehmann, à Göttingen. — (Br. allemand 128661 ; du 12 septembre 1900.)

La paille, les déchets de bois, etc. sont chauffés sous-pression avec un agent de désagrégation — alcalis ou acides sulfureux — en quantité insuffisante pour opérer la complète désagrégation. La masse totale du produit ainsi obtenu constitue le fourrage.

Production d'un fourrage au moyen de déchets de bois et de mélasse. Martin Raabe, à Königsberg. — (Br. allemand 130102, du 2 mai 1901.)

Les déchets de bois sont finement moulus et bouillis avec de la mélasse.

Production d'un fourrage au moyen de bois ou de cellulose et de mélasse. Martin Raabe, à Königsberg. — (Br. allemand 131022, du 16 mai 1901, addition au brevet 130102, du 2 mai 1901.)

A la place des déchets de bois, on peut employer du bois entier ou de la cellulose.

Procédé pour la production de fourrages secs et stables à base de mélasse. Hugo Popper, à Vienne. — (Br. allemand 130361, du 23 février 1901.)

La mélasse est additionnée de gélatine et de fourrages gras (tourteaux.)

---

(1) Il n'est peut-être pas inutile de rappeler que les mélanges de matières organiques et de chlorates sont éminemment explosifs. E. J.

PRODUITS ORGANIQUES A USAGE MÉDICAL ET DIVERS

Procédé pour la production de chloralbromalurée. Kalle et Cie, à Biebrich s/R. — (Br. allemand 128462, du 22 décembre 1900.)

Par condensation d'une molécule d'urée avec une molécule de chloral et une molécule de bromal, ou de leurs hydrates, on obtient une urée substituée mixte qui se forme d'après l'équation :

$$CO\begin{cases} AzH^2 \\ AzH^2 \end{cases} + CH(OH)^2.\ CBr^3 + CH(OH)^2.\ Cl^3 = CO\begin{cases} AzH.\ CH(OH)CBr^3 \\ AzH.\ CH(OH)CCl^3 \end{cases} + 2\,H^2O.$$

La chloralbromalurée est destinée à l'usage médical.

Procédé pour obtenir des dérivés acydilés des alcaloïdes du quinquina. Vereinigte Chininfabriken Zimmer et Cie, à Francfort s/M. — (Br. allemand 128116, du 28 septembre 1900.)

D'après le brevet 117905, pour obtenir des éthers phénoliques, des acides quininecarboniques, on fait agir les carbonates de phénols sur les alcaloïdes de quinquina. Les inventeurs ont trouvé que les mêmes alcaloïdes réagissent sur les éthers alphylés de n'importe quels acides organiques, avec élimination de phénols, et formation d'éthers quininiques. Le nouveau procédé simplifie beaucoup le mode de préparation de dérivés acydilés des alcaloïdes et permet de préparer des dérivés qui — en raison de la difficulté d'obtenir les chlorures de certains acides organiques — ne pouvaient jusqu'ici être préparés.

Procédé pour l'obtention de thioxanthine (2,6-dioxy-8-thiopurine). C. F. Boehringer et fils, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand 128117, du 5 février 1901.)

Jusqu'à présent, la thioxanthine n'a pu être préparée qu'en faisant réagir l'hydrosulfite de potasse sur la xanthine chlorée ou bromée. Les inventeurs ont trouvé que la thioxanthine pouvait être préparée en chauffant les urates alcalins en solution aqueuse ou en suspension avec du sulfure de carbone. Il y a élimination d'acide carbonique et d'hydrogène sulfuré et transformation de l'acide urique en thioxanthine :

$$\begin{array}{l} HAz.\ CO \\ \ \ |\qquad | \\ OC\ \ C.\ AzH \\ \ \ |\qquad \| \quad > CO \\ HAz.\ C.\ AzH \end{array} + CS^2 + H^2O = \begin{array}{l} HAz.\ CO \\ \ \ /\qquad | \\ OC\ \ \ C.\ AzH \\ \ \ \backslash\qquad \| \quad > CSH \\ HAz.\ C.\ Az \end{array} + CO^2 + H^2S.$$

Procédé pour l'obtention d'homologues de la xanthine. C. F. Böhringer et fils, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand 128212, du 3 février 1901.)

Dans les xanthines homologues alcoylées à l'atome de carbone 8 et préparées d'après le procédé décrit dans le brevet 121224, les atomes d'hydrogène des groupes imides peuvent être remplacés par des radicaux alcooliques.

On peut obtenir ainsi toute un série de dérivés alcoylés mixtes de la xanthine. Ces dérivés peuvent être préparés soit en faisant agir les composés alcoylés halogénés sur les sels alcalins des 8-alcoyle xanthines en solution aqueuse ou alcoolique aqueuse, soit en traitant les sels alcalins, alcalino-terreux, argentique ou plombique sec par les mêmes alcoyles halogénés.

Procédé pour la production de composés d'argent et de paranucléine solubles dans l'eau. Basler Chemische Fabrik, à Bâle — (Br. allemand 128376, du 16 mars 1901.)

Lorsqu'on fait agir le nitrate d'argent sur la paranucléine en solution fortement alcaline et que l'on neutralise par l'acide acétique le liquide brun obtenu, il se précipite des composés paranucléiques blancs qui renferment jusqu'à 60 % d'argent. Ces composés sont insolubles dans l'eau mais solubles dans la soude chaude. En évaporant les solutions alcalines des composés en question, ceux-ci se décomposent en partie. En épuisant le résidu par l'eau, on obtient une solution qui ne se décompose pas par l'évaporation et qui fournit un produit renfermant 30 à 32 % d'argent. Ce produit présente une poudre brune soluble dans l'eau et contenant l'argent à l'état de combinaison tellement stable qu'il ne peut pas être précipité par le chlorure de sodium.

On peut obtenir le même produit en ajoutant à la solution alcaline de paranucléine, dès le début, une quantité de nitrate d'argent suffisante pour former le composé à 30 à 32 % d'argent.

Procédé pour la préparation d'un dérivé nitré du carbazol. Dr Ernst Wirth, à Dortmund. — (Br. allemand 128853, du 19 février 1901.)

Le carbazol est traité par l'acide nitrique en présence d'un liquide qui n'est pas miscible avec cet acide — huile de goudron légère, éther de pétrole, sulfure de carbone, tétrachlorure de carbone, etc. Il se forme un dérivé nitré du carbazol, avec élimination d'un groupe nitroso.

Procédé pour l'obtention de la pseudotropine. E. Merck, à Darmstadt. — (Br. allemand 128855, du 28 juillet 1901 ; addition au brevet 115517, du 19 janvier 1900.)

La pseudotropine n'étant pas attaquée par l'oxygène anodique, le procédé décrit dans le brevet 115517 pour l'obtention de cette base est simplifié comme suit :

Sans passer par la tropinone, on soumet simplement la tropine à l'électrolyse sans emploi de diaphragme et en solution acide. La tropinone qui se forme à l'anode se réduit de nouveau à la cathode en pseudotropine et tropine. La tropine est de nouveau oxydée en tropinone, tandis que la pseudotropine n'est pas attaquée. L'électrolyte devient par conséquent de plus en plus riche en cette base.

Procédé pour la préparation d'un acide monosulfoné du dinitro-carbazol. Dr Ernst Wirth, à Dortmund et Heinrich Schott, à Stuttgard. — (Br. allemand 128854, du 29 mai 1901.)

Le dinitrocarbazol qui s'obtient par le procédé décrit dans le brevet 128853, est dissous dans l'acide sulfurique concentré en excès à la température de 80 à 100°. Après refroidissement, le mélange est précipité par l'eau, les acides monosulfonés dissous dans l'eau sont traités par le sel marin ce qui a pour résultat de précipiter le sel sodique peu soluble de l'acide monosulfoné.

Procédé pour rendre le crésol soluble dans l'eau. Actiengesellschaft für Theer und Erdöl industrie, à Berlin. — (Br. allemand 128880, du 2 avril 1901.)

Le crésol est traité par des sels des acides sulfoniques du phénantrène pur ou brut.

Procédé pour la préparation de quinates d'hexaméthylènetétramine. Chemische Fabrik auf Actien (vorm. C. Schering), à Berlin. — (Br. allemand 127746, du 9 novembre 1899.)

On fait dissoudre dans l'alcool quantités équimoléculaires d'acide quinique et d'hexaméthylènetétramine et, après avoir filtré, on chasse l'alcool dans le vide. Dans les voies urinaires, le quinate d'hexaméthylènetétramine se dédouble avec mise en liberté d'aldéhyde formique.

Procédé pour l'obtention de sels alcalins stables et aisément solubles des produits de dédoublement de l'albumine native par les alcalis. Kalle et Cie, à Biebrich s/R. — (Br. allemand 129031, du 2 février 1900.)

Les produits de dédoublement de l'albumine par les alcalis sont séparés, après acidification, en acide protalbique précipité et acide lydalbique dissous. Les deux acides sont traités par un alcali en excès et les solutions alcalines sont soumises à la dialyse jusqu'à ce que l'eau de dialyse montre une réaction neutre. Les produits dialysés sont séchés avec soin. Les nouveaux sels décomposent les sels de mercure, d'argent et d'or avec formation de métaux à l'état colloïdal.

Procédé pour la production de matières albuminoïdes contenant de grandes quantités d'iode et de brome. Pharmaceutisches Institut Ludwig Wilhelm Gans, à Francfort s/M. — (Br. allemand 129299, du 22 janvier 1898 ; addition au brevet 116881, du 22 janvier 1898.)

Le procédé électrolytique décrit dans le principal brevet peut aussi être employé pour la production d'albumines substituées par l'iode et le brome. Les produits obtenus sont destinés à l'usage médical.

Procédé pour la production de l'acide méthylènecitrique. Chemische Fabrik auf Actien (vorm. C. Schering), à Berlin. — (Br. allemand 129255, du 3 avril 1901.)

Pour préparer l'acide méthylènecitrique, on fait agir l'aldéhyde formique ou ses polymères sur l'acide citrique en présence ou en l'absence d'agents de condensation. Il a pour formule :

$$\begin{array}{l} CH^2 . COOH \\ | \\ CO \begin{matrix} / CH^2 \backslash \\ \backslash \; CO \; / \end{matrix} O \\ | \\ CH^2 . COOH \end{array}$$

Les sels de cet acide, par exemple, les sels d'argent, de mercure ou de méthylènetétramine sont doués de propriétés thérapeutiques précieuses.

Procédé pour l'obtention de combinaisons des produits de dédoublement de l'albumine (albumoses et peptones), avec des dérivés oxygénés ou amidés aromatiques. Dr Zühl et Eisemann, à Berlin. — (Br. allemand 129238, du 10 décembre 1899.)

Pour obtenir ces combinaisons, on chauffe les matières albuminoïdes avec des phénols mono ou polyvalents ou des amines aromatiques à une température dépassant 150°, éventuellement en présence d'un dissolvant et sous pression. Les produits obtenus semblent être des sels qui se comportent comme des sels de peptones.

Procédé pour l'obtention de dérivés acidylés des alcaloïdes de quinquina. Vereinigte Chininfabriken Zimmer et Cie, à Francfort. — (Br. allemand 129452, du 5 décembre 1900 ; addition au brevet 128116, du 28 septembre 1900.)

Pour obtenir ces dérivés, on fait agir les éthers alphyliques des acides organiques sur les alcaloïdes du quinquina. A la place des bases libres, on peut employer leurs sels qui sont plus accessibles.

Procédé pour la production aseptique d'extraits pancréatiques très actifs. Dr Franz Thomas et Dr W. Weber, à Stolberg. — (Br. allemand 129168, du 22 avril 1900.)

La trypsine peut être précipitée par l'acide salicylique, mais un excès de cet acide détruit l'activité de l'enzyme. Pour éviter cet inconvénient, l'inventeur propose de traiter l'extrait pancréatique par des salicylates et de décomposer ensuite ces sels par l'acide acétique. Le précipité obtenu est lavé, essoré et séché. Ce produit se dissout dans les alcalis aqueux.

Procédé pour l'obtention de la benzoylelupinine. E. Merck, à Darmstadt. — (Br. allemand 129651, du 25 juin 1901.)

La lupinine et son dérivé acétylé n'exercent aucune action physiologique. Par contre, la lupinine benzoylée est une substance physiologiquement très active. On obtient une lupinine monobenzoylée : $C^{10}H^{18}(COC^6H^5)AzO$ en traitant la lupinine : 1° par le chlorure de benzoyle et une lessive alcaline ; 2° par le chlorure de benzoyle et le bicarbonate de soude ; 3° par le chlorure de benzoyle et la pyridine ; 4° par le chlorure benzoyle seul ; 5° par l'anhydride benzoïque et l'eau et 6° par l'anhydride benzoïque en solution benzénique.

Procédé pour l'obtention de combinaisons d'acroléine et d'amidon, de dextrine, de gommes ou d'albumine. Kalle et Cie, à Biebrich. — (Br. allemand 129884, du 14 avril 1899.)

Lorsqu'on traite les hydrates de carbone, les substances albuminoïdes, etc. par l'aldéhyde allylique (acroléine) dans des conditions voulues, l'on obtient des produits qui sont doués de propriétés antiseptiques. Ces propriétés sont dues à l'acroléine, dont les pouvoirs bactéricides dépassent de beaucoup celui de l'aldéhyde formique.

Procédé pour l'obtention de dérivés iodés des acides amidosulfoniques. KALLE et Cie, à Biebrich. — (Br. allemand 129808, du 2 septembre 1900.)

On obtient des acides monosulfoniques iodés des monamines aromatiques en faisant agir du chlorure d'iode sur des acides monamidosulfoniques aromatiques en solution aqueuse. Suivant la quantité de chlorure d'iode mise en œuvre, on peut obtenir des produits mono ou polysubstitués.

Procédé pour l'obtention des amides dialcoylées de l'acide isovalérianique et de l'acide α-bromisovalérianique. Dr ARTHUR LIEBRECHT, à Francfort. — (Br. allemand 129967, du 21 février 1901.)

Les dérivés dialcoylés de l'amide isovalérianique et de l'amide α-bromo isovalérianique exercent sur le système une action pharmacologique très prononcée. On les prépare en faisant agir l'acide isovalérianique sur les amines secondaires.

Procédé pour la préparation du diparaphénétidure de l'acide agaricique. J. D. RIEDEL, à Berlin. — (Br. allemand 130073, du 1er octobre 1901.)

On fait chauffer 1 molécule d'acide agaricique avec 2 molécules à 2 molécules 1/2 de p-phénétidine en vase ouvert ou sous pression à la température de 140 à 160°. Le produit joint les propriétés antipyrétiques de la p-phénitidine aux propriétés sudorifiques de l'acide agaricique.

Procédé pour la production de dérivés argentiques des matières protéiques, solides et solubles dans l'eau. FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Höchst s/M. — (Br. allemand 130495, du 28 novembre 1897 ; addition au brevet 82951, du 6 mai 1894).

A la place de matières albuminoïdes, on peut employer, pour préparer ces dérivés, des amidalbumoses et du protogène. Les produits obtenus sont plus solubles, plus stables et renferment plus d'argent que les corps préparés d'après le brevet principal.

Procédé de préparation du phénylamidocétonitrile. — FARBWERKE, autrefois MEISTER, LUCIUS UND BRÜNING à Hœchst s/M. — (Br. américain 701044 — 26 octobre 1901. — 27 mai 1902.

On fait réagir sur l'aniline le nitrile de l'acide glycollique.

Procédé d'obtention des acides benzoïque et phtalique. USINES CHIMIQUES DE BALE. — (Br. américain 702171. — 9 août 1901. — 10 juin 1902.)

Ce procédé consiste à chauffer des dérivés de la naphtaline avec des oxydes métalliques et un alcali.

TEINTURE. — BLANCHIMENT. — FIBRES TEXTILES

Mercérisation des tissus sous pression roulante (!). F. A. BERNHARD, à Zittau, Silésie. — (Br. allemand 128284, du 15 juillet 1896.)

Après avoir été imbibé de liquide de mercérisation, le tissu passe entre deux rouleaux tournant et s'enroule sur l'un deux. Même procédé pour la neutralisation. On obtient de cette manière un lustre soyeux très résistant par rapport à l'eau.

Traitement de fibres textiles d'origine animale. Israel BRONN, à Cologne. — (Br. allemand 128115, du 15 décembre 1899.)

Les fibres animales (laine, soie) ou autres matériaux d'origine animale (plumes, peaux, cuirs, feutres) sont traités par les liquides appropriés à chaque opération (blanchiment, lavage, dégraissage, apprêt, désinfection) dans le vide complet à la température de 45° ; ils s'imprègnent donc de liquide sans être exposés à une température élevée qui présente les inconvénients que l'on sait.

Emploi de savons de sulfoléates gélatineux dans la teinture et l'impression au moyen de matières colorantes à mordants. Julius STOCKHAUSEN, à Krefeld. — (Br. allemand 128691, du 28 juillet 1897 ; addition au brevet 126541, du 28 juillet 1897.)

Le savon de sulfoléate est employé pour imprégner les tissus à teindre ou à imprimer, ou ajouté au bain de couleur et à la masse servant à l'impression.

Procédé pour l'obtention de fils à aspect perlé. Raphaël WEIL, à Paris. — (Br. allemand 128692, du 28 janvier 1900.)

On fait passer des fils très fins et lisses dans une solution de gélatine éventuellement additionnée de matière colorante, avec une rapidité telle que le liquide adhérent au fil forme de distance à distance des gouttes qui se solidifient par la dessiccation et prennent l'aspect de perles.

Procédé pour orner les tissus. Emile ROUSSEL, à Roubaix. — (Br. allemand 128744, du 1er mars 1901.)

Sur un tissu teint, on détruit partiellement la couleur par impression au moyen d'un liquide caustique et l'on teint de nouveau le tissu. On obtient ainsi des tissus d'un joli effet.

Procédé pour augmenter le lustre des fils de coton. Max SCHÜTZE, à Berlin. — (Br. allemand 128475, du 20 avril 1898.)

Les fils soumis à une forte tension passent par le bain de mercérisation et s'enroulent sur une bobine.

Procédé pour rendre imperméables les tissus, le cuir, etc. Stanislas SERKOWSKI, à Lodz, Russie. — (Br. allemand 129450, du 7 septembre 1900.)

Pour imprégner les tissus, on se sert de deux liquides, dont l'un se compose de benzine, de talc et de lanoline, et l'autre de benzol et de gutta-percha ou de balata On traite d'abord le tissu par le premier mélange chauffé, on recouvre le tissu imbibé d'une couche de talc sec en poudre, on exprime, on fait sécher et on enduit le tissu ainsi traité de deux côtés de la solution n° 2.

Procédé pour teindre en couleurs sulfurées caractérisé par l'emploi de sulfhydrates. Farbenfabriken vorm. Bayer et Bie, à Elberfeld. — (Br. allemand 129281, du 1er juillet 1901.)

On ajoute au bain de couleur, à la place du sulfure alcalin, un sulfhydrate alcalin ou alcalino-terreux. La présence de sulfhydrate empêcherait l'oxydation de la matière colorante pendant la teinture.

Procédé pour obtenir de la matière textile en coton mercérisé. Oscar Reichenbach, à Dresde-Blasewitz. — (Br. allemand 129843, du 7 mai 1901.)

Les fils de coton sont soumis à la mercérisation à l'état de tension qui dépasse la limite de résistance. Ils se rompent en prenant un éclat soyeux extraordinaire. La masse mercérisée est complètement déchirée ou coupée et transformée de nouveau en coton et tissée.

Procédé pour la production d'un apprêt stable sur fibres végétales au moyen d'agents gélatinisant et de mercérisation avec tension. Thomas et Prévost, à Krefeld. — (Br. allemand 129883, du 3 février 1900.)

On fait agir sur les fibres végétales de l'acide sulfurique concentré, de l'oxyde de cuivre ammoniacal, une lessive alcaline en présence d'un sel cupriammoniacal, une lessive alcaline et du sulfure de carbone, de l'acide nitrique concentré (à froid) ou de l'acide chlorhydrique concentré fortement refroidi, ce qui a pour résultat de gélatiniser la surface des fibres. Ainsi gélatinisées, les fibres sont mercérisées à l'état de tension. Pour augmenter l'effet, on laisse les fibres se contracter avant de les soumettre à la tension et on les blanchit.

Procédé pour produire du noir d'aniline sur laine. Dr Georg Bethman, à Leipsig. — (Br. allemand 130309, du 18 novembre 1900.)

La laine est soumise à l'ébullition pendant une demi-heure avec 5 % environ d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique et de l'eau et imprégnée d'un mélange d'aniline et de chlorate contenant un excès d'oxydant.

Procédé pour le blanchiment des fibres végétales au moyen de peroxydes alcalins. Albert Gagedois, à Don, France. — (Br. allemand 130437, du 20 décembre 1900.)

Le bain de peroxyde alcalin est additionné de savon, d'amidon ou de gomme qui forment une gaine protectrice sur la fibre, ce qui empêche l'attaque par trop énergique de celle-ci par le peroxyde.

Procédé pour le blanchiment des fibres textiles animales au moyen de peroxyde d'hydrogène et de matières colorantes bleues. Chemische Fabrik Opladen, anciennement Flick frères, à Opladen. — (Br. allemand 130559, du 2 avril 1901.)

On fait bleuir les fibres textiles par le bleu alcalin ou le violet acide avant de les blanchir par le peroxyde d'hydrogène. En même temps qu'une économie de peroxyde d'hydrogène, on obtient un blanc très pur qui résiste même à l'action de l'eau chaude.

Procédé pour fixer les matières colorantes sur les fibres végétales au moyen de composés d'aldéhydes et de bases organiques. Dr Victor Tedesco, à Grüneberg. — (Br. allemand 130627, du 24 mars 1900.)

Après avoir imbibé le tissu d'une solution acide de l'anhydrobase résultant de l'action de l'aldéhyde formique sur l'ortho ou la paratoluidine, etc., on précipite la base libre par l'ammoniaque et l'on obtient une laque sur la fibre préalablement mordancée par le tannin. Les laques ainsi obtenues se combinent facilement avec n'importe quelles matières colorantes.

BREVETS DIVERS

Procédé pour la préparation d'une eau à détacher. Jacob Georg Schwemmer, à Kitzingen s/M. — (Br. allemand 129882. du 30 mai 1900.)

Cette eau se compose d'un mélange de 40 grammes d'essence de térébenthine, de 40 grammes d'ammoniaque, de 20 grammes de solution alcoolique de savon, de 20 grammes d'alcool à brûler, de 20 grammes d'éther et de 20 grammes d'éther acétique.

Composition iodée. Max Cohn, à Berlin. — (Br. américain 694946. — 17 août 1901. — 11 mars 1902.

On obtient une composition antiseptique en ajoutant de l'iode à une solution de gélatine renfermant de l'iodure de potassium, puis désséchant le mélange de façon à le solidifier.

Préparation des peaux avant tannage. W. L. Albee et Schoellkopf et Co à Buffalo, N.-Y. — (Br. américain 702864.)

Les peaux sont traitées par différentes solutions renfermant du sulfate de sodium, du bicarbonate de soude, de la soude caustique (!) et du borax.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis.

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé de préparation des dérivés indoxylés au moyen des glycines aromatiques, par Raison Commerciale Deutsche Gold und Silberscheide Anstalt vormals Rössler, rep. par Armengaud aîné, cert. d'add. au brevet pris le 17 juillet 1901. — (Br. 312763. — 22 août. — 10 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Modification au brevet principal consistant à faire réagir l'amidure de sodium sur la phénylycine phénylglycide :

$$C^6H^5Az \begin{cases} COCH^2AzHC^6H^5 \\ CHCOOH \end{cases}$$

(*Journ. für praktische chemie* (2) 40-432. *Berichte*, XXII, p. 1803. *Beilstein*, III. Edit. t. II, p. 430.

Description. — *Exemple* : Faire fondre dans une cornue 45 kilogrammes d'amidure de sodium ou un mélange de 15 kilogrammes de cyanure de potassium et 15 kilogrammes d'amidure de sodium. On porte à 180-210° C. et on ajoute le sel potassique de la phénylglycine phénylglycide 15 kilogrammes. On peut remplacer la phénylglycine phényglylycide par ses homologues.

Procédé pour obtenir l'α-ionone, par Société Chuit et Naef, à Genève, rep. par Casalonga. — (Br. 312790. — 7 juillet. — 13 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre la pseudoionone à l'action de l'acide phosphorique sirupeux (D = 1,750 soit 63° Bé) et à maintenir le mélange au-dessous de 0° C. Le rendement est de 80 °/₀ de la pseudoionone.

Description. — *Exemple :* On refroidit 62,5 p. d'acide phosphorique sirupeux à 2°-5° C., puis on verse en agitant 12,5 p. de pseudoionone et l'on continue d'agiter 2 à 3 heures le mélange ; puis on verse sur de la glace en quantité suffisante pour obtenir de l'acide à 50 °/₀ environ. On distille ce mélange pour obtenir 10 parties environ d'une huile jaunâtre que l'on traite par 30 parties de bisulfite de sodium à 40° Bé et 10 parties d'eau et 2,5 p de soude à 30 °/₀, 3 parties de chlorure d'ammonium. On agite à la température de 100° C. en faisant bouillir 809 heures. On extrait les impuretés avec l'éther après avoir étendu la liqueur de son volume d'eau, puis on fait dissoudre dans la solution, du chlorure de sodium, de manière à ce qu'elle soit saturée à froid et l'α-ionone se précipite en paillettes nacrées. La solution pour que la séparation ait lieu doit marquer au moins 1,230 à 20° C.

Procédé de fabrication de l'o-toluène chlorosulfoné, par Fabriques de produits chimiques de Thann et Mulhouse, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 312797. — 17 juillet 1901. — 14 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à séparer l'acide chlorosulfoné de son isomère para obtenu par traitement du toluène par l'acide sulfurique fumant, au moyen d'addition d'eau et refroidissement prolongé, puis à soumettre l'acide à sulfoner à l'état de sel magnésien à l'action de l'acide chlorosulfurique.

Description. — *Exemple :* Introduire lentement en agitant, d'une part, 184 kilogrammes de toluène, d'autre part, 250 kilogrammes d'acide sulfurique fumant à 25 °/₀ dans 400 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° Bé et maintenir à 14-15° C., puis ajouter peu à peu 140 kilogrammes d'eau et de glace, de manière à ce que la température ne dépasse 20° C. L'acide parasulfoné se précipite. L'orthodérivé est recueilli en ajoutant 140 kilogrammes d'eau, puis en laissant en repos 48 parties à 5° C. L'acide ortho contient encore un peu d'acide sulfurique. On le verse dans l'eau de chaux contenant de la chaux en quantité suffisante pour saturer cet acide, on filtre, puis on sature par de la magnésie. On évapore à sec et le sel obtenu est desséché complètement. On projette 250 kilogrammes de ce sel dans 250 kilogrammes d'acide chlorosulfurique en ayant soin de ne pas dépasser 15 à 18° C. Puis après quelques heures la réaction est terminée On verse le tout sur 1 000 kilogrammes de glace et on obtient le sulfochlorure absolument pur. On en obtient 126 kilogrammes, soit 30 °/₀ d'acide orthochlorosulfonique.

Procédé pour obtenir un agglutinant comme succédané de la gomme soluble dans l'eau, par Ekman, à Gravesend (Angleterre), rep. par Thirion. — (Br. 312811. — 18 juillet. — 14 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter, à basse température, les matières féculentes par l'acide sulfurique concentré.

Description. — *Exemple :* 100 kilogrammes de fécule, 30 litres d'acide sulfurique à 79-80 °/₀, sont mélangés avec précaution, de manière à ce que la température ne dépasse pas 35° C. et que la température finale soit de 20° C. On laisse deux à trois journées. On sature par de la craie et l'on filtre pour obtenir l'agglutinant, on évapore pour l'avoir à l'état sec.

Nouveau procédé pour l'oxydation électrique des sels d'oxyde et de chrome, par Darmstadter, à Darmstadt (Allemagne), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 312816. — 18 juillet. — 14 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet de compenser les changements de concentration d'acide

dans les compartiments cathodique et anodique dus au transport par l'électricité à travers les diaphragmes, ce procédé consistant à mélanger directement les deux lessives selon les besoins soit avant, soit après, soit pendant le traitement électrolytique.

Description. — *Exemple :* Soit une lessive contenant par litre 100 grammes de sulfate de chrome et 30 grammes d'acide sulfurique. Pendant l'électrolyse obtenue en employant des électrodes en plomb, des diaphragmes appropriés et un courant de 2 à 3 ampères par décimètre carré, lorsque la moitié seulement du sulfate est transformé en acide chromique, la teneur en acide de la lessive cathodique est tombée à environ 2 %, tandis qu'elle est montée à 10 et 12 % dans la lessive anodique par suite du transport électrique et par la mise en liberté l'acide du sulfate. On mélange alors les deux solutions.

Nouveau celluloïd, par Franquet, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 312817. — 18 juillet. — 14 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à remplacer le camphre par l'acétyldiphénylamine, le triphénylphosphate, etc., etc.

Fabrication de composés à base de nitrocellulose et de caséine imitant l'écaille, l'ivoire, la corne, l'os, etc., par Franquet, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 313846. — 19 juillet. — 14 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger la nitrocellulose dissoute avec de la caséine dissoute en solution alcaline.

Description. — *Exemple :* 100 kilogrammes de nitrocellulose, 40 à 60 kilogrammes de camphre sont dissous dans 50 à 60 kilogrammes d'alcool à 95 96° ; d'autre part, on dissout la caséine dans une solution de 1 à 5 kilogrammes de borax dans 100 kilogrammes d'eau. La caséine gonflée est privée d'eau par immersion dans l'alcool, puis on mélange la caséine à la nitrocellulose dans des proportions variables avec l'objet à obtenir.

Procédé de fabrication de l'alun de soude cristallisé non efflorescent, par Dumont, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 312871. — 20 juillet. — 14 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger ensemble des solutions bien neutres de sulfate de sodium et de sulfate d'aluminium, puis à laisser cristalliser à 15° C. La densité de la solution ne doit pas être supérieure à 1.45 (45° Bé).

Procédé de préparation d'un produit à base d'iode, par Cahn, rep. par Baudart. — (Br. 312994. 26 juillet. — 19 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la préparation d'un produit résultant de l'absorption de l'iode par la gélatine ou tout autre matière agglutinante.

Nouveau procédé de récupération de la graisse et de la potasse de la laine ou autres fibres animales, par Kestner, à Lille (Nord). — (Br. 313036. — 29 juillet. — 20 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter la laine par une solution de carbonate de potassium de concentration suffisante pour faire une émulsion, à la température de 50°, puis à récupérer la matière grasse et cireuse de la solution par turbinage.

Procédé de préparation de nouveaux dérivés halogénés de la série de l'anthracène, par Société anonyme des produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 313134. — 31 juillet. — 31 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer les dérivés parahalogénés de l'α-dioxyanthraquinone ou de l'α-monooxyanthraquinone, qui, lorsqu'on les combine avec des amines aromatiques primaires donnent des colorants bleus et verts de grande valeur.

Description. — *Exemple :* 10 kilogrammes d'anthrarufine sont dissous dans 500 kilogrammes d'acide acétique glacial et chauffée au bouillon. On fait passer un courant de chlore ; par refroidissement l'anthrarufine p-dichlorée se précipite en aiguilles rouges, on sépare le produit. On peut remplacer le chlore par un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique.

Perfectionnements apportés aux appareils pour traiter électriquement l'air, les gaz et les mélanges gazeux, par Garnold, rep. par Brandon. — (Br. 313130. — 31 juillet. — 21 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Appareil caractérisé par une combinaison d'électrodes et de diélectriques intercalés, dans laquelle les électrodes sont creuses et sont pourvues de moyens pour obliger un courant d'eau ou autre corps réfrigérant à couler d'une façon continue au travers de ces électrodes et dans laquelle un certain nombre de diélectriques d'une capacité diélectrique plus élevée que celle de l'eau ou du gaz à traiter et séparés par des pièces et écartements ayant également une capacité diélectrique supérieure à celle du dit air ou gaz, sont intercalés entre les deux électrodes d'une paire ou entre deux électrodes adjacentes d'une série en circuit avec une source d'énergie électrique. Cette disposition forme un canal d'air ou de gaz entre chacun des deux diélectriques adjacents et entre chaque diélectrique et électrode adjacents et par suite, un certain nombre de canaux d'air ou de gaz alternant avec ces diélectriques entre les électrodes adjacentes. De cette façon une décharge électrique sera obligée de passer au travers d'un certain nombre de diélectriques de séparation et au travers d'un certain nombre de canaux d'air ou de gaz de capacité diélectrique moindre alternant avec les diélectriques. L'appareil sera maintenu à l'état froid.

Procédé pour traiter les corps faits en d'amiante de telle sorte qu'ils conservent dans le liquide leur forme et leur cohésion, par Bernfeld, rep. par Thirion. — (Br. 313148. — 1er août. — 21 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les corps en amiante à l'action de la chaleur variable avec les diverses variétés d'asbeste. La plupart du temps la flamme d'un bec de Bunsen suffira.

Traitement industriel du minerai dit Eléalith (Nephéline), par DEMENTZEFF et OUCHKOFF, rep. par GODDYN. — (Br. 313174. — 2 août. — 23 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter l'éléolith qui est un silicate d'alumine, de soude et de potasse par les acides étendus soit par l'acide sulfurique à 10° Bé, soit par l'acide chlorhydrique à 8 ou 10° Bé ou par l'acide sulfureux. Le minerai est préalablement grillé et broyé.

Procédé de production d'acides phtalique et benzoïque, par RAISON COMMERCIALE FABRIQUE BALOISE DE PRODUITS CHIMIQUES, à Bâle (Suisse). — (Br. 313187. — 2 août — 23 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter la naphtaline, les naphtols ou leurs dérivés par les oxydes à action oxydante tels que l'oxyde de cuivre, le sesquioxyde de fer, le peroxyde de baryum, de plomb et de manganèse en présence d'alcalis, de lessives alcaline ou alcalino-terreuses à la température de 200° C.

Description. — *Exemple :* 10 parties d'α ou de β-naphtol, 90 parties de soude caustique, 80 parties de potasse caustique et 90 parties d'oxyde cuivrique sont brassées ensemble à chaud pour former une bouillie épaisse, puis chauffées peu à peu à 240°-270° C et maintenues à cette température jusqu'à ce que l'oxyde de cuivre soit transformé en sous-oxyde. On traite par l'eau, on filtre, on précipite le naphtol par le gaz carbonique, puis les acides phtalique et benzoïque par l'acide sulfurique, et l'on sépare ensuite les deux acides par les procédés connus.

Nouveau produit imperméable et mauvais conducteur de la chaleur et de l'électrique et procédé pour sa fabrication, par BOWDEN et DODD, rep. par ASSI et GENÈS. — (Br. 313244. — 5 août. — 26 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fondre de l'huile de goudron distillant entre 260 et 280° C. à neutraliser par le carbonate de baryum Séparer l'huile et l'additionner de gomme-caoutchouc de Singapour de copal bâtard ou de gomme animé avec de l'huile non siccative et de la stéatite et à chauffer vers 120°-130° C. ; puis après dissolution filtrer à travers une toile métallique, puis à chauffer à 180° C. Les proportions à employer sont 1 partie d'huile de goudron, 5 parties de gomme, 1 partie d'huile non siccative, 2 parties de stéatite.

Méthode et appareil perfectionné pour la décomposition électrolytique des sels métalliques, par GILMOUR, rep. par BRANDON. — (Br. 313300. — 6 août. — 29 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Appareil destiné surtout à l'électrolyse des sels halogénés et comprenant une pompe refoulante, des réservoirs intérieurs et extérieurs reliés aux piles positif et négatif d'une source d'électricité La pompe a pour but de faire circuler le mercure entre les récipients intérieurs et extérieurs en refoulant la liqueur caustique, de manière à ce que les composés de chlore qui se trouvent dans le récipient intérieur ne se mélangent pas avec l'alcali formé par l'eau et l'amalgame de sodium contenu dans le récipient extérieur.

Appareil électrolytique, par BAUDOUIN, rep par BLÉTRY. — (Br. 313362. — 8 août. — 30 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Appareil électrolytique caractérisé par deux vases communiquant entre eux à la partie inférieure à l'aide d'un conduit avec robinet et dans chacun desquels est placée une électrode en charbon pouvant être reliée à une source d'électricité et éventuellement avec une cloche pour recevoir les gaz dégagés.

Procédé de fabrication d'un nouveau produit chimique « l'Adrénaline », par TAKAMINE, chimiste à New-York, rep. par BLÉTRY. — (Br. 313387. — 9 août. — 30 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet l'extraction des capsules surrénales d'un corps à fonction alcaloïdique nommé « adrénaline ou adrénine ».

Description. — On traite les capsules surrénales bien propres par leur poids d'eau à 60-75° C. pendant 5 à 6 heures, en évitant le contact de l'air, puis on filtre et l'on précipite par 2 à 3 volumes d'alcool, on filtre et distille. On évapore jusqu'à 1,05 ou 1,15 de densité, on ajoute une solution alcaline d'ammoniaque à 30 % jusqu'à alcalinité bien évidente, puis on fait passer un courant de gaz carbonique, on filtre pour séparer le corps actif qui est cristallisé.

Procédé de préparation des homologues de la xanthine, par RAISON COMMERCIALE BŒHRINGER et SŒHNE, rep. par ARMENGAUD aîné ; cert. d'add. au brevet pris le 9 janvier 1901. — (Br. 306984 — 21 septembre 1901. — 10 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la préparation des homologues de la xanthine en continuant l'alcoylation des 8-alcoylxanthines obtenues d'après le brevet principal qui peut être réalisée soit en faisant agir des dérivés alcoylhalogénés sur la solution aqueuse ou alcoolique des sels alcalins de la 8-alcoylxanthine, soit en traitant les sels alcalins secs, alcalino-terreux ou argentiques ou plombiques par les composés alcoylhalogénés correspondants.

Procédé de réduction des composés nitrés aromatiques, par BŒHRINGER et SŒHNE, rep. par ARMENGAUD aîné. — (Br. 313599. — 19 août. — 6 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi du cuivre métallique dans la réduction des composés nitrés.

Description. — *Exemple* : Dans un récipient, muni d'un réfrigérant à reflux on mélange intimement 3,81 kil, de cuivre métallique, 6 kilogrammes d'acide chlorhydrique concentré à 38 %, 12,300 kil. de nitrobenzène. La réduction a lieu avec dégagement de chaleur et le rendement est presque quantitatif.

Procédé de préparation du quinate d'urée, par SOCIÉTÉ SHÜTZ et DALLEMANN, rep. par MATRAY. — (Br. 313662. — 21 août. — 7 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Préparation du quinate d'urée qui n'aurait pas pu être obtenu jusqu'ici par action directe de l'acide quinique sur l'urée et concentration dans le vide.

Description. — 192 parties d'acide quinique sont dissous dans 400 centimètres cubes d'eau et 120 grammes d'urée dans 150 centimètres cubes d'eau. On mélange à une température inférieure à 70° C., on concentre dans le vide jusqu'à 450 grammes environ à une température de 50 à 55° C. Par refroidissement la quantité d'urée se précipite après un long repos sous forme de cristaux bien définis (?).

Procédé et appareil pour la fabrication de l'acide sulfurique à haut degré sans chambre de plomb, par Wennackers, rep. par Duvinage. — (Br. 313733. — 23 août. — 10 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer les gaz produits dans un four pour le grillage des blendes ou pyrites, dans des colonnes de refroidissement par l'air ambiant, afin de ramener ces gaz à une température inférieure à 30° C. pour permettre la condensation de l'anhydride sulfurique. Les gaz traversent ensuite une colonne de coke où ils laissent la plus grande partie de leurs impuretés et l'acide sulfurique et se rendent, au sortir de cette colonne, dans une colonne d'épuration par la vapeur, d'où le gaz d'épuration passe dans une colonne à coke dans laquelle il rencontre l'acide sulfurique concentré qui lui enlève son humidité. Le gaz pur et desséché se rendant ensuite au moyen d'un extracteur, dans des récipients destinés à effectuer la combinaison $SO^2 + O$. Ces récipients disposés dans le conduit des gaz du four de grillage sont chauffés par ces gaz et ont une pression intérieure supérieure à la pression atmosphérique et favorable à la combinaison susdite. L'acide sulfureux non transformé est, après condensation de l'acide sulfurique anhydre dans un jeu d'orgue, débarrassé par dissolution du courant des gaz inertes pour être versé dans la colonne d'épuration à la vapeur où il se dégage du dissolvant et rentre de nouveau dans la fabrication.

Production d'ω-cyanométhylaniline et de ses dérivés, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 313872. — 29 août. — 13 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Miller et Plœchl (*Berichte*, t. XXV, p. 2020) ont démontré que les bases de Schiff résultant de la condensation des bases aromatiques avec les aldéhydes peuvent fixer l'acide cyanhydrique. Ils ont ainsi obtenu l'ω-cyanométhylaniline (*Berichte*, t. XXXI, p. 2714). L'acide anthranilique fixe aussi l'acide cyanhydrique en présence de l'aldéhyde formique en solution aqueuse étendue (brevet 300287, 21 avril 1900.) Mais le rendement est très mauvais ; on peut arriver à de bons rendements quand on transforme l'anhydroformaldéhydeaniline et les corps anhydroformaldéhydiques des autres amines aromatiques en combinaisons bisulfitiques que l'on traite ensuite par le cyanure de potassium.

$$C^6H^5Az = CH^2 + HSO^3Na = C^6H^5AzHCH^2SO^3Na$$

$$C^6H^5AzH - CH^2 - SO^3Na + KCAz = KNaSO^3 + C^6H^5AzHCH^2 - CAz.$$

Il suffit d'introduire le composé bisulfitique dans une solution de cyanure et chauffer doucement au bain-marie pour obtenir la réaction.

Description. — *Exemple :* Introduire 100 kilogrammes d'anhydroformaldéhydaniline pulvérisée dans 500 kilogrammes d'une solution de bisulfite de sodium à 40° Bé. Chauffer à 80-90° C. jusqu'à solution limpide. Le composé bisulfitique se sépare par refroidissement sous forme de lamelles blanches. On dissout 70 kilogrammes de cyanure de potassium dans 300 kilogrammes d'eau et l'on introduit en agitant 209 kilogrammes de composé bisulfitique. On chauffe au bain-marie à 40-50° C. et au bout de 2 heures, il se forme une couche huileuse qui est le cyanodérivé.

Procédé de fabrication de l'ammoniaque, par Société française de constructions mécaniques, anciens établissements Cail, rep. par Jossé. — (Br. 313950. — 2 septembre. — 17 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de combiner directement l'azote et l'hydrogène pur ou additionné d'hydrocarbure en présence ou non d'un corps catalytique tel que la mousse de platine ou mieux du fer divisé, consistant à chauffer à une température convenable supérieure au rouge sombre, un mélange d'azote et d'hydrogène pur ou mélangé d'hydrocarbures sous une pression appropriée supérieure à celle de l'atmosphère. Sous 100 atmosphères, par exemple, il suffit d'une étincelle au contact d'un fil métallique chauffé au rouge pour provoquer la combinaison.

Enrichissement par voie électrique des phosphates trop pauvres ou trop ferrugineux pour servir à la fabrication des superphosphates sans enrichissement préalable, par Descamps, ingénieur à Saint-Symphorien (Belgique), rep. par De Mestral. — (Br. 314058. — 6 septembre. — 19 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé s'appliquant aux craies phosphatées ferrugineuses et consistant : 1° à enrichir les craies par voie sèche ou humide pour porter lentement à environ 40 % de phosphate tribasique ; 2° à calciner à température oxydante d'un four tournant pour transformer les oxydes de fer en oxyde magnétique ; 3° à faire passer les matières sortant du four dans des appareils aimantés par un courant électrique. Les grains de phosphate entourés d'oxyde de fer seront attirés et les stériles seront séparés.

Procédé de traitement de l'alun des alunites et produits analogues pour en extraire séparément les composants, par Alvisi et Millosewich, à Rome, rep. par De Mestral. — (Br. 310125. — 6 septembre. — 20 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé de traitement de l'alun de l'alunite et autres produits analogues par la chaux (4 molécules de chaux pour 1 molécule d'alun) pour obtenir de l'aluminate et du sulfate de chaux et du sulfate de potassium. Le mélange d'aluminate et de sulfate de chaux est traité par l'acide sulfurique, il se fait du sulfate de chaux qui reste insoluble et du sulfate d'alumine. Avec l'alun l'opération peut se faire à froid. 948 parties d'alun et 224 parties de chaux. Avec l'alunite il faut opérer à chaud où faire des briquettes que l'on calcine.

Produit nouveau applicable notamment à la fabrication de couleurs et encres et procédé de fabrication de ce produit, par Brandel et Baudry d'Asson, rep. par Casalonga. — (Br. 313899. — 30 août. — 16 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Emploi des huiles minérales et des colorants dérivés du goudron pour la fabrication des encres d'imprimerie.

Produit pour la destruction des mites, des teignes et son procédé de fabrication, par Kornfeld et Züner, rep. par Chassevent. — (Br. 314247. — 14 septembre. — 24 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la préparation d'un mélange de sciure, de carbonate d'ammoniaque, d'acide acétique, d'alcool, d'essence de térébenthine, d'essence de lavande et de camphre.

Description. — Mélanger d'abord 25 kilogrammes de sciure finement tamisée et 250 grammes de carbonate d'ammoniaque aromatisé à l'essence de lavande; puis on ajoute 500 grammes de vinaigre radical dilué. D'autre part, on mélange 25 kilogrammes de sciure, 1 kilogramme d'acide acétique dilué avec quantité égale d'eau, 750 grammes d'esprit de vin, 250 grammes de camphre, 500 grammes d'essence de térébenthine. On réunit les deux poudres, et on ajoute au mélange total 2 kilogrammes de caabonate d'ammoniaque préparé à l'essence de lavande. On fait sécher en vase clos la masse ainsi obtenue.

Perfectionnements dans la fabrication du carbonate de magnésie, par Marsh, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 314256. — 14 septembre. — 26 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre, comme dans le procédé Paterson, une émulsion aqueuse de dolomite calcinée ou de magnésie à l'action de l'acide carbonique sous pression de 12 kilogrammes par centimètre carré, mais en ayant soin d'additionner la magnésie de 5 % de charbon animal ou végétal ou d'huile minérale de paraffine ou autre.

Perfectionnements aux électrolyseurs, par Société anonyme oxhydrique française, place de la Madeleine (Paris). — (Br. 314280. — 16 septembre. — 26 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Appareil pour la production de l'oxygène et de l'hydrogène caractérisé essentiellement par ce fait que les parois latérales extrêmes de la cloche sont utilisées comme parois de récipient extérieur de manière à constituer, par l'addition d'un fond et de parois extrêmes, ménageant un certain espace entre elles et les extrémités des cellules de la cloche, un récipient unique servant, à la fois de cloche divisée en cellules et de récipient extérieur hermétiquement fermé.

Cyanures alcalins, par Société British Cyanids C° Limited, rep. par De Mestral. — (Br. 314286. — 16 septembre. — 26 decembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à extraire le cyanogène des combinaisons cyanogénées, sulfocyanogénées, ferrocyanogénées, sous forme d'acide cyanhydrique en les chauffant avec de l'hydrogène ; si l'on a affaire à un sulfocyanure on le mélange à du métal divisé pour retenir le soufre.

Description. — *Exemple :* Le sulfocyanure de cuivre est mélangé avec un excès de cuivre divisé. On fait passer un courant d'hydrogène et l'on chauffe jusqu'à 150° C. pour enlever l'humidité puis à 200° et successivement à 350 et enfin de 350 à 500°.

$$Cu^2\ 2\,CAzS + 2\,Cu + H^2 = 2\,Cu^2S + CAzH.$$

On reçoit l'acide cyanhydrique dans une lessive alcaline. Avec le ferrocyanure de fer, bleu de Prusse, il faut chauffer à 600°.

Procédé de fabrication de l'acide ellagique des matières premières tanniques qui en contiennent, par Raison commerciale Chemische Fabrik Heinemann, rep. par Baumann. — (Br. 314376. 20 septembre. — 27 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé basé sur ce fait que pendant la concentration des extraits aqueux tanniques contenant de l'acide ellagique, ce dernier quitte l'état amorphe devient cristallin, et reste absolument insoluble dans la liqueur quand celle ci atteint la densité 1,2. L'acide est isolé par aspiration ou turbinage, puis on traite le résidu obtenu par l'acide sulfurique dilué à chaud, de manière à obtenir tout l'acide ellagique, et, on isole ce dernier au moyen d'une liqueur acide et précipitation par le chlorure d'ammonium (brevet all. 123128).

Procédé de préparation de la thioxanthine (2 : 6-**dioxy-8-thiopurine,**) par Raison commerciale C.-F Bœhringer et Sœhne, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 314409. — 21 septembre. — 28 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de la thioxanthine en chauffant l'acide urique avec le sulfure de carbone. Il se dégage de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré.

$$C^5H^4Az^4O^3 + CS^2 + H^2O = \begin{array}{l} AzH - C \\ \ \ |\qquad\ \ \| \\ CO\qquad C - AzH \\ \ \ |\qquad\ \ \| \\ AzH - C - AzH \end{array}\!\!\Big\rangle CSH + CO^2 + H^2S.$$

Description. — Chauffer en vase clos en agitant pendant 7 heures à 150° 7 parties d'urate de potassium, 60 parties d'eau et 3 parties de sulfure de carbone. On recueille et on filtre la thioxanthine qui a cristallisé. On traite par de l'eau bouillante et par un acide minéral pour décomposer le thioxanthate de potassium qui s'est formé. On peut en partant des acides uriques méthylés dans l'alloxane, c'est-à-dire les acides 1 et 3 alcoylurique et 1 : 3 dialcoylurique, obtenir des thioxanthines méthylées.

Procédé de production de la 4-nitro-1 : 3-phénylènediamine, par ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 314468. — 24 septembre. — 31 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer l'acide nitranilinesulfonique-1 : 3 : 4 (EGER, *Berichte*, t. XXI, p. 2581) avec l'ammoniaque. Le groupe sulfo est éliminé et l'on obtient, la nitro-m-phénylènediamine : point de fusion 161° C.

Description. — On chauffe en vase clos 5 parties de sulfo de la p-nitraniline avec 20 parties d'ammoniaque à 25 °/₀ d'ammoniac. On élève la température à 170-180° pendant 8 heures. Il y a élimination du groupe sulfoné et par refroidissement la nitrophénylènediamine se précipite sous forme de cristaux que l'on isole.

Préparation d'un sel de nickel, par FRASCH, rep. par ASSI et GENÈS. — (Br. 314469. — 24 septembre. — 31 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir un sel alcalin tel que le chlorure de sodium sur un oxyde de nickel en présence d'un excès d'ammoniaque. Il se forme un sel double de nickel et d'ammonium répondant à la formule : $Ni(AzH^3)^2Cl^2 + 4AzH^3 + 2AzH^4Cl$.

Procédé de préparation des alcalis caustiques, par FRASCH, rep. par ASSI et GENÈS. — (Br. 314471. — 24 septembre. — 31 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Dans la préparation du sel double de nickel et d'ammonium (brevet fr. 314469, voir le brevet ci-dessus) la soude est mise en liberté et reste dans les eaux-mères d'où on peut l'isoler par les procédés ordinaires. On peut, d'autre part, obtenir l'hydrate de nickel en traitant le sel double par la chaux. L'oxyde de nickel hydraté est précipité et l'ammoniaque peut être obtenu par distillation.

Procédé de préparation de glycérophosphites, par LUMIÈRE. — (Br. 314506. — 26 septembre 1901. 6 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir à froid le trichlorure de phosphore sur la glycérine.

Description. — *Exemple :* 137 parties de trichlorure de phosphore sont additionnées en agitant d'un léger excès de glycérine, soit 100 grammes. Quand la réaction est terminée on traite par la chaux, puis par l'alcool qui dissout le chlorure de calcium et laisse le glycérophosphite de calcium. On peut précipiter aussi l'acide chlorhydrique par l'hydrate d'argent, on évapore dans le vide en consistance sirupeuse.

Procédé pour la mise en valeur des résidus provenant de la fabrication de l'acide phosphorique à l'aide du phosphate de calcium et de l'acide sulfurique, par JUSSEN, rep par NAUHARDT. — (Br. 314511. — 26 septembre 1901. — 6 janvier 1902.)

Objet du brevet — Procédé consistant d'abord à débarrasser ces résidus de l'acide qu'ils contiennent par lavage ou par neutralisation par la chaux. Puis on chauffe à 200° jusqu'à ce que la matière soit devenue rouge jaune ou rouge brun, et l'on obtient ainsi une masse pouvant remplacer le plâtre.

Procédé continu et installation pour l'extraction de l'acide carbonique pur des carbonates, par LUHMANN et SCHÜTZ, rep. par MENNONS et THIERRY. — (Br. 314587. — 30 septembre 1901. 8 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'extraction de l'acide carbonique pur des carbonates des terres alcalines, etc., contenus dans un récipient fermé hermétiquement et auxquels on fournit la chaleur au moyen d'une circulation d'acide carbonique ou d'un mélange de celui-ci avec de la vapeur d'eau sans air Ce procédé est caractérisé par ce fait que les gaz transporteurs de la chaleur sont chauffés de l'extérieur complètement séparés des gaz de la combustion par un système de tuyautage spécial, cela afin d'éviter que les gaz qui transportent la chaleur ne soient souillés par les gaz de combustion.

Procédé de récupération d'acides organiques, d'hydrates de carbone et substances albuminoïdes au moyen de l'acide carbonique, par WALTHER, maître en pharmacie à Saint-Pétersbourg, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 314632. — 1er octobre 1901. — 8 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de préparer électrolytiquement au moyen de l'acide carbonique gazeux en présence de l'eau des composés organiques. Pour arriver à ce résultat on opère de manière à ce que les cathodes puissent exercer le mieux leur action sur l'acide carbonique, il faut pour cela ajouter au liquide de très petite quantité de matière à pouvoir conducteur très faible, à poids moléculaire élevé tel que l'albumine végétale. De plus, les électrodes doivent être, les cathodes en fer et les anodes en platine présentant la plus grande surface possible. On obtient aussi des acides plus ou moins riches en carbone et même en présence de l'ammoniaque des combinaisons azotées, même des corps albuminoïdes (?).

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Analysés par MM. Wahl et Jandrier

A. — BREVETS ALLEMANDS ACCORDÉS PAR L'OFFICE DE BERLIN

Analysés par M. Wahl

1. — PRODUITS INTERMÉDIAIRES

Préparation d'o-p-dinitrostilbène et de ses dérivés, par les Farbenfabriken Bayer et C°, à Elberfeld. — (D. R. P. 124681. — 17 octobre 1900.)

Il n'a pas été possible jusqu'ici de condenser le groupe méthyle des mononitrotoluènes, nitroxylènes, etc., avec les aldéhydes aromatiques. Mais les dérivés dinitrés comme, par exemple, le dinitrotoluène orthopara se condensent facilement avec le groupe aldéhydique des aldéhydes aromatiques pour donner des dérivés du dinitrostilbène

$$C_6H_3(CH^3)(AzO^2)^2 + C_6H_5CHO = H^2O + (AzO^2)^2C_6H_3{-}CH{=}CH{-}C_6H_5$$

L'agent condensant qui réussit le mieux est la pipéridine à chaud vers 130°, on peut cependant, la remplacer par d'autres amines et même par l'ammoniaque.

Procédé de préparation de l'acide picrique, par L. Wenghöffer, à Berlin. — (D. R. P. 125096. 6 septembre 1900.)

Ce procédé consiste, à partir de l'aniline qu'on transforme en acide sulfanilique, puis en acide diazobenzènesulfonique. Il suffit ensuite de traiter cet acide par la *quantité théorique d'acide nitrique* en chauffant légèrement pour obtenir l'acide picrique.

Remarque. — On ne voit pas bien quel est l'avantage de ce procédé sur l'ancien, et il semble préférable de nitrer le phénol que de nitrer l'acide diazobenzènesulfonique.

Procédé de préparation de l'acide picrique, par Adolphe Gutensohn, à Londres. — (D. R. P. 126197. — 28 septembre 1900.)

On ajoute peu à peu une dissolution de phénol dans de la paraffine chaude ou dans une huile minérale à de l'acide nitrique ou à un mélange sulfonitrique.

Préparation de combinaisons des éthers de l'acide amidooxybenzoïque avec la 1-phényl-2-3-diméthyl-5-pyrazolone ou ses dérivés, par Alfred Einham, à Münich. — (D. R. P. 126340. — 12 mars 1901.)

Patein et Dufaut (*Bull. Soc. chim.*, 1896, p. 609 et 849) ont observé que les phénols se combinent à phényldiméthylpyrazolone mais ils ont également montré que les éthers de l'acide salicylique ne s'y combinent pas.

Les éthers des acides amidooxybenzoïques isomères se comportent différemment suivant leur nature. Ainsi les éthers amidosalicyliques ne réagissent pas tandis que les isomères 1.2-4 et 1.2.5 forment des combinaisons salines. On les obtient, soit en fondant ensemble, soit en mélangeant les solutions des deux produits ; on peut préparer aussi soit des dérivés de la 1-phényl-2-3-diméthyl-5-pyrazolone, soit des dérivés de la 1-tolyl-2-3-diméthyl-5-pyrazolone ou encore de l'1-phényl-2-3-diméthyl-4-diméthylamido-5 pyrazolone.

Procédé de préparation d'un acide dioxycarbonylméthylènedinaphtylaminedisulfonique, par les Farbenfabriken Bayer et C°. — (D. R. P. 126443. — 12 août 1900.)

Cet acide se prépare en faisant réagir le chlorure de chloracétyle sur 2 molécules d'acide β_1-amido-α_3-naphtol-β_4-sulfonique ; on peut d'abord effectuer la réaction sur 1 molécule, puis condenser le dérivé chloracétylé avec la seconde molécule d'acide amidonaphtolsulfonique. Le produit final possède la constitution suivante :

$$SO^3H{-}C_{10}H_4(OH){-}AzH{-}CH^2{-}CO{-}AzH{-}C_{10}H_4(OH){-}SO^3H$$

Il possède la précieuse propriété de pouvoir être combiné soit à 1, soit à 2 molécules d'un diazoïque pour fournir des matières colorantes azoïques directes. On peut, dans cette réaction, remplacer le chlorure de chloracétyle par le bromure de chloracétyle.

Procédé de réduction des dérivés nitrés aromatiques, par C. F. Bœhringer et Söhne, à Waldhof. — (D. R. P. 127815. — 8 févaier 1901.)

Ce procédé consiste à faire réagir le cuivre sur les dérivés nitrés en milieu acide. Les dérivés nitrés sont alors transformés en dérivés amidés correspondants.

Transformation des produits de la chloruration de l'o nitrotoluène, en alcools o-chloro et o- nitrobenzylique, par la Chemische Fabrik Griesheim Elektron, à Griesheim. — (D. R. P. 128046. — 20 mars 1900.)

La chloruration de l'o-nitrotoluène, quand elle n'est poussée que jusqu'à environ 40 à 50 %, fournit un mélange de chlorures d'o-chloro et d'o-nitrobenzyle.

Pour transformer ces dérivés du chlorure de benzyle en alcools benzyliques substitués il suffit de les chauffer vers 80-90° avec une solution aqueuse de carbonate de soude. La transformation à cette température s'effectue d'une façon plus régulière qu'à l'ébullition.

Procédé de préparation des éthers de l'acide ω-cyanométhylanthranilique, par la Badische Anilin und Sodafabrik, à Ludwigshafen. — (D. R. P. 129375. — 1er avril 1900.)

Ces éthers se préparent par la méthode générale d'éthérification par les alcools et les acides minéraux. Le groupe CAz n'est pas modifié comme on aurait pu s'y attendre, le groupe carboxylé seul est éthérifié.

Préparation des éthers de l'acide ω-cyanométhylanthranilique, par la Badische Anilin und Sodafabrik, à Ludwigshafen. — (D. R. P. 129562, 10 janvier 1900.)

Ces éthers s'obtiennent indépendamment du procédé indiqué dans le brevet précédent, en traitant les sels de cet acide par les moyens d'alkylation ordinaires.

Procédé de préparation d'un acide dioxydinaphyléthylènediamidodisulfonique, par les Farbenfabriken Bayer et Cº. — (D. R. P. 129478. — 10 juillet 1900.)

Cet acide qui possède la constitution suivante :

$$SO^3H - C_{10}H_5(OH) - AzH - CH^2 - CH^2 - AzH - C_{10}H_5(OH) - SO^3H$$

s'obtient en faisant réagir les dérivés halogénés de l'éthylène sur l'acide amidonaphtolsulfonique 2,5,7.

Il sert à la préparation de colorants azoïques directs.

Pour les détails de la préparation voir le brevet anglais correspondant 18939 de 1900, analysé dans le *Moniteur*, 1902, p. 105.

2. — DIPHÉNYL ET TRYPHÉNYLMÉTHANE

Préparation d'un colorant du triphénylméthane solide aux alcalis, par les Farbenfabriken Bayer, à Elberfeld. — (D. R. P. 125134. — 11 septembre 1900.)

On condense la dialkylparaamidobenzaldéhyde soit avec 2 molécules d'éthylbenzylmétatoluidinemonosulfonique, soit avec 2 molécules d'éthybenzyl-m-toluidine et sulfone ensuite. Finalement la leucobase est oxydée et donne un colorant acide, bleu, solide aux alcalis.

Préparation d'un colorant acide bleu vert dérivé du triphénylméthane, par les Farbwerke Mühlheim. — (D. R. P. 128086. — 15 janvier 1901.)

Le procédé consiste à condenser le tétraméthyl ou le tétraéthyldiamidobenzhydrol avec l'acide paratoluènesulfonique et à sulfoner l'acide leucomonosulfonique formé.

Voir le brevet anglais correspondant 2907 de 1901. *Moniteur scientif.*, 1901, brevets 135.

Préparation d'un colorant bleu dérivé du diphénylnaphtylméthane, par David Maron, à Charlottenburg. — (D. R. P. 128176. — 2 avril 1901.)

On condense la tétraalkyldiamidobenzophénone avec l'éther de l'acide α-napthylamidoacétique. Cet éther possède la constitution suivante :

$$C_{10}H_7 - AzH - CH^2 - COOC^2H^5$$

3. — ACRIDINES

Préparation de colorants dérivés de la naphtacridine, par F. Ullmann, à Genève. — (D. R. P. 127586. — 19 mai 1899 ; addition au D. R. P. 108273, du 7 juillet 1898.)

Au lieu de faire réagir le β-naphtol sur le produit de condensation de 1 molécule d'aldéhyde avec

2 molécules de diamine, on peut faire agir le β-naphtol sur la combinaison benzylidénique de 1 molécule d'aldéhyde et 1 molécule de diamine. La réaction est alors la suivante :

CH^3 — / AzH^2 — ⬡ — AzH^2 + CHO ⬡ + OH — ⬡⬡ + O = CH^3 — / AzH^2 — (C — ⬡) ⬡⬡⬡⬡

Remarque. — La même réaction s'opère avec une diméthylmétadiamine non symétrique. Voir le brevet anglais 6651 de 1901. *Moniteur scientif.*, 1902, brevets, p. 135.

Préparation d'un jaune orangé d'acridine, par l'Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, à Berlin. — (D. R. P. 129479. — 4 octobre 1900.)

Le produit de condensation de la formaldéhyde avec la métatoluylènediamine qui constitue le tétra-amidoditolylméthane est chauffé sous pression avec de l'alcool et de l'acide chlorhydrique. Dans ces conditions, il y a départ d'ammoniaque et formation d'un colorant de l'acridine.

AzH^2 — ⬡ — AzH^2 / CH^3 — ⬡ — CH^2 — ⬡ — CH^3 / AzH^2 — ⬡ — AzH^2 = AzH^3 + AzH^2 — / CH^3 — (Az, CH) — AzH^2 / — CH^3

Préparation de colorants dérivés de l'acridine, au moyen de soufre, par la Fabrique de couleurs d'aniline, anciennement R. J. Geigy et C°, à Bâle. — (D. R. P. 120360. — 25 août 1901.)

La condensation d'une métatoluylènediamine avec le naphtol ou la napthylamine s'opère sous l'influence du soufre. On chauffe ensemble les produits soit seuls, soit en un milieu inactif servant de diluant comme la glycérine, la naphtaline ou du naphtol en excès. La réaction semble être la suivante :

AzH^2 — ⬡ — AzH^2 / — CH^3 + ⬡⬡ — OH + 2S = $2H^2S + H^2O$ + AzH^2 — (Az, CH) ⬡⬡⬡⬡

Préparation de colorants dérivés de l'acridine, par Léopold Cassella et Cie, à Francfort. — (D. R. P. 131365. — 5 juillet 1901.)

Ces nouveaux colorants s'obtiennent en faisant réagir simultanément une métadiamine et la formaldéhyde sur le jaune d'acridine, c'est-à-dire la 3-6-diamido-2-7 diméthylacridine ou son leucodérivé. Les nouveaux produits se distinguent des primitifs par une plus grande intensité de coloration et leur plus grande solidité à l'action de la lumière et des alcalis.

Préparation de dérivés alkylés des acridines, par les Farbwerke Möhlheim. — (D. R. P. 131289. — 11 avril 1900 ; addition au brevet 79703, du 23 mai 1894.)

Traitement des dérivés de l'acridinium par les alcools et les acides minéraux soit sous pression ou en vase ouvert.

Préparation de colorants de la série de la naphtacridine, par Fritz Ullmann. — (D. R. P. 128754. — 1er mars 1901 ; addition à D. R. P. 104667, du 7 juillet 1898.)

On fait réagir le β-naphtol sur le produit de condensation, non plus de 1 molécule d'aldéhyde avec 2 molécules de métatoluylènediamine mais de 1 molécule d'aldéhyde et de 1 molécule de diméthyl-m-toluylènediamine non symétrique (voir le brevet anglais correspondant 6651 de 1901. *Moniteur scientifique*, 1902, brevets, 135.

Préparation d'un colorant jaune dérivé de la naphtacridine, par Fritz Ullmann, à Genève. — (D. R. P. 130721. — 7 juillet 1898.)

Le procédé consiste à chauffer avec le β-naphtol, le produit de la condensation de 1 molécule de formaldéhyde et 2 molécules de métatoluylènediamine préparé en solution alcaline. Le leucodérivé est

ensuite oxydé pour le transformer en un colorant qui est identique à l'amidotolunaphtacridine du brevet 106667.

Préparation d'un colorant jaune dérivé de la naphtacridine, par Fritz Ullmann, à Genève. — (D. R. P. 130943. — 7 juillet 1898.)

Même procédé que dans le brevet précédent avec la seule modification que la condensation de la formaldéhyde et de la métatoluylènediamine a lieu molécule à molécule et en milieu neutre. Le colorant obtenu est le même.

4. — AZINES

Préparation de colorants bleus oxaziniques pour mordants, par Alfred Friès, à Mulhouse (Alsace). — (D. R. P. 130743. — 6 février 1901.)

Ces bleus s'obtiennent en condensant le phénanthrènequinone avec les p-amidométaoxydialkylanilines. Il est probable que la première phase de la réaction consiste dans l'oxydation de la paradiamine sous l'influence de la quinone qui est elle-même réduite en phénanthrènehydroquinone.

AzR²HCl — AzH² — OH + O= O= = AzR². Cl= AzH OH + OH — OH — =

Az AzR²Cl O + 2 H²O

5. — AZOÏQUES

a) Monoazoïques.

Préparation de colorants monoazoïques bruns dérivés de l'acide picramique, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (D. R. P. 124791. — 29 novembre 1898.)

Ces colorants se préparent en combinant l'acide diazopicramique à un acide sulfonique de la m-phénylène ou m-toluylènediamine.

Ces acides sulfoniques possèdent les constitutions (AzH^2, AzH^2, SO^3H = 1,3,4) et (CH^2 AzH^2 AzH^2 SO^3H = 1,2,4,5, 1,2,4,6, 1,2,6,4).

Préparation d'un colorant monoazoïque pouvant servir à la fabrication des laques, par les Farbwerke, Hœchst. — (D. R. P. 128456. — 5 mai 1901.)

Le colorant monoazoïque obtenu en copulant le diazoïque de l'acide p-nitraniline-o-sulfonique avec le β-naphtol convient parfaitement à la préparation de laques colorées solides à l'eau, la lumière, la chaux. La solidité vis-à-vis de ces agents est beaucoup supérieure à celle des laques obtenues avec les ponceaux employés jusqu'ici.

Préparation d'un colorant jaune orangé pouvant servir à la fabrication des laques, par les Farbwerke, de Hœchst. — (D. R. P. 129539. — 7 août 1901 ; addition au brevet 128456 précédent.)

Si au lieu de combiner, comme dans le brevet précédent, le diazoïque de l'acide paranitraniline-o-sulfonique, on emploie le diazo de l'acide o nitraniline-p-sulfonique on obtient un colorant jaune orangé. Celui-ci convient parfaitement pour la préparation de laques insolubles qui se distinguent des laques obtenues avec d'autres azoïques par leur grande solidité à la lumière.

Préparation de colorants azoïques bleus dérivés des safranines, par Kalle et Cie, à Biebrich. — (D. R. P. 128618. — 20 novembre 1900.)

On obtient des colorants dont les nuances vont du bleu au bleu vert, se distinguant par une très grande solidité en combinant les dérivés diazoïques des diméthyl ou diéthylsafranines non symétriques avec la monométhylaniline en solution acide.

Préparation de colorants azoïques dérivés de la nitrosométatoluylènediamine, par Léopold Cassella et Cie, à Francfort. — (D. R. P. 128858. — 30 décembre 1900.)

La nitrosométatoluylènediamine :

CH^3 — AzO — AzH^2 — AzH^2

décrite dans le brevet 123375 [1] est susceptible de se combiner aux diazoïques pour donner des colorants azoïques.

Ce fait est très remarquable car dans la nitrosométatoluylènediamine les positions qu'occupent généralement les groupes diazoïques dans la molécule des métadiamines sont précisément occupées.

b) Disazoïques et polyazoïques.

Préparation de colorants substantifs dérivés des acides dioxytriazolmonosulfoniques, par K. Œhler, à Offenbach. — (D. R. P. 124789. — 25 janvier 1900.)

Cet acide dioxytriazolsulfonique s'obtient en fondant avec les alcalis les acides triazolsulfoniques résultant de l'oxydation du colorant préparé par l'acide diazosulfanique et l'acide amidonaphtolsulfonique R.

L'acide triazolsulfonique ainsi préparé peut être combiné à un tétrazoïque d'une paradiamine ou bien ce tétrazoïque peut être combiné à 1 molécule d'une amine ou d'un phénol et 1 molécule du dioxytriazolmonosulfonique.

Voir le brevet anglais correspondant 22397. *Moniteur scientifique*, 1902, brevets, p. 130.

Préparation de colorants trisazoïques verts dérivés des nitrométadiamines, par les Farbwerke Meister Lucius et Brüning, à Hœchst. — (D. R. P. 126607. — 20 novembre 1900.)

Ces colorants s'obtiennent en combinant à une nitrométadiamine, le produit intermédiaire résultant de la combinaison d'une tétrazodiamine avec 1 molécule d'un colorant azoïque préparé par la copulation d'un diazoïque quelconque avec un acide 1.8-amidonaphtolsulfonique en solution acide.

Par exemple, le colorant ayant pour formule :

OH AzH^2 — AzO^2

C^6H^4 — Az = Az — [naphtalène] — Az = Az — [benzène] — SO^3H

SO^3H — SO^3H — Acide métranitraline sulfonique

AzO^2

C^6H^4 — Az = Az — [benzène] — AzH^2

AzH^2

appartiendra à cette catégorie. On peut dans cet exemple remplacer l'acide métanitranilinesulfonique par l'acide sulfanilique, l'acide m-amidobenzoïque, la p-nitraniline, la dichloraniline à la place de la 1.2.4-nitrométaphénylènediamine, on peut prendre la 1.3.5-nitrophénylènediamine, la nitrotoluylènediamine, etc.

Remarque. — Ces colorants se rapprochent du vert diamine.

Préparation de colorants polyazoïques, par Léopold Cassella et Cie, à Francfort. — (D. R. P. 128049. — 20 mai 1896.)

Ces colorants se préparent en combinant 1 molécule de tétrazobenzidine, ou toluidine avec 1 molécule de naphtylaminesulfonique 1.6 ou 1.7, puis diazotant le produit intermédiaire et le combinant avec 1 molécule de phénol, et 1 molécule de brun bismark ou d'une chrysoïdine dérivée de l'acide sulfanilique, l'acide naphtionique, amidosalicylique, p-amidonaphtolsulfonique, amidonaphtolsulfonique H.

Le schéma correspondant à cette classe de colorants est

Paradiamine ⟨ Az = Az — Chrysoïdine
Az = Az — Acide de Clèves — Az = Az — Phénol

Procédé de préparation de colorants substantifs polyazoïques dérivés des acides p-nitraniline-o-sulfonique ou o-carbonique, par Kalle et Cie, à Biebrich. — (D. R. P. 126671. — 20 octobre 1899.)

Le procédé consiste à combiner l'acide p-nitraniline sulfo ou carbonique avec une amine, puis à soumettre le produit à une réduction ménagée en solution alcaline, de façon à réduire le groupe nitré ; le composé diamidoazoïque non symétrique ainsi obtenu est diazoté avec 1 molécule de nitrite et combiné avec un acide amidonaphtolsulfonique γ ou R, puis le second groupe amidé est diazoté et combiné avec 1 molécule de métaphénylène ou métatoluylènediamine.

(1) Voir *Moniteur scientifique*, 1902, brevets, p. 114.

Ces colorants :

Métadiamine Az = Az — ⟨SO^3H⟩ — Az = Az — ⟨naphtalène⟩ — Az = Az — Amidonaphtosulfo

teignent le coton non mordancé en nuances bleu noir à noir susceptibles d'être rediazotées sur fibre ou combinés à des diazoïques.

Préparation d'un colorant disazoïque secondaire au moyen d'éthers des nitroamidocrésols, par l'Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, à Berlin. — (D. R. P. 126676. — 30 dé-cembre 1900.)

On obtient un colorant violet gris substantif quand on combine l'éther du nitroamidocrésol :

(CH^3, AzO^2, AzH^2, OCH^3 sur noyau benzénique)

avec l'acide naphtylaminesulfonique 1,6 ou 1,7 et diazote le produit intermédiaire pour le combiner avec l'acide 2-naphtol-6-monosulfonique. Finalement le groupe nitré est réduit par un réducteur alcalin.

Préparation de colorants substantifs disazoïques dérivés de l'acide p-p-diamidodiphénylurécdisulfonique, par les Farbenfabriken Bayer et Cie. — (D. R. P. 129388. — 6 janvier 1901)

L'acide p-p-diamidodiphénylurééedisulfonique s'obtient en combinant l'acide p-nitroamidobenzène-m-sulfonique avec le phosgène et réduisant les groupes nitrés. Ce composé est tétrazoté et combiné avec l'acide 2-8-amidonaphtolsulfonique en solution neutre ou acide. Les colorants ainsi obtenus sont d'une pureté de nuance extraordinaire et possèdent une solidité à la lumière plus grande que celle des autres azoïques pour coton connus

La solidité à la lumière est du même ordre que celle des colorants dérivés de l'alizarine.

Préparation de colorants substantifs dérivés des acides dioxycarbonylméthylènedinaphtylaminesulfoniques, par les Farbenfabriken Bayer et Cie, à Elberfeld. — (D. R. P. 128195. — 12 août 1900 ; addition au D. R. P. 126801, du 24 juillet 1900) (1).

Cet acide disulfonique qui s'obtient en faisant agir le chlorure de chloracétyle sur l'acide 2-amido-5-naphtol-7-sulfonique est susceptible de se combiner avec 2 molécules d'un diazoïque pour donner des colorants directs possédant une très grande affinité pour la fibre, une très grande résistance aux acides et une nuance très pure.

Les 2 molécules d'un monoazoïque peuvent être remplacées par 1 molécule d'un tétrazoïque. L'acide dioxycarbonylméthylènedinaphtylaminedisulfo possède la constitution :

SO^3H — ⟨naphtalène, OH⟩ — AzH — CO — CH^2 — AzH — ⟨naphtalène, OH⟩ — SO^3H

Préparation de colorants disazoïques directs, par les Farbenfabriken Bayer et Cie, à Elberfeld. — (D. R. P. 129494. — 27 janvier 1900.)

On obtient des colorants disazoïques secondaires en combinant les azoïques des amines qui ne conviennent pas, en général, à la préparation des colorants directs à l'acide amidonaphtolsulfonique 2.5.7 en solution alcaline, diazotant le produit intermédiaire et le combinant à des amines ou des phénols. Ou bien en faisant agir des azoïques, des amines qui ne fournissent pas, en général, de colorants directs sur le monoazoïque provenant de la combinaison du diazonaphtolsulfonique-2.5.7 avec une amine ou un phénol.

Procédé de préparation de colorants polyazoïques teignant le coton sans mordant, par Kalle et Cie, à Biebrich. — (D. R. P. 130720. — 21 avril 1897 ; addition au D. R. P. 93595, du 31 mars 1895.)

La modification consiste dans le remplacement de la combinaison tétrazoïque dans le brevet 93595, par le produit intermédiaire diazoté, résultant de la combinaison du tétrazodiphényle ou ditolyle avec 1 molécule d'acide 1-naphtylamine-7-sulfonique ou d'acide γ déjà combiné lui-même à 1 molécule de m-phénylènediamine ou de m-toluylènediamine ou d'acide γ.

Ce composé est finalement combiné à 1 molécule de 1-3-naphtylènediamine-6-sulfo.

Préparation d'un colorant disazoïque pour laine dérivé de l'$\alpha_1\alpha_3$naphtylènediamine, par la Badische Anilin und Sodafabrik, à Ludwigshafen. — (D. R. P. 130475. — 15 avril 1900.)

On obtient des colorants pour laine renfermant le reste salicylique en combinaison la tétrazonaphtaline-$\alpha_1\alpha_3$ avec 1 molécule d'acide salicylique, d'une part, et 1 molécule d'un des composés suivants :

Phénol, résorcine, m-phénylènediamine, m-toluylènediamine, m-amidophénol ou ses acides sulfoniques, etc.

(1) Voir *Moniteur scientif.*, 1902, brevets, p. 121.

Procédé de préparation de disazoïques secondaires des dérivés o-amidophénols chlorés, par la Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen s/Rhin. — (D. R. P. 131288. — 10 septembre 1898 ; addition au brevet 124790. — 28 août 1898.)

Les dérivés chlorés des o-amidophénols se combinent à l'α-naphtylamine ou ses acides sulfoniques et les azoïques ainsi obtenus fournissent avec les composants usuels 1 naphtol 4 ou 5 sulfonique, β-naphtol, etc. des disazoïques noirs.

Procédé de préparation d'un disazoïque pour laine dérivés de l'acide-o-p-diamidophénol-o-sulfonique, par les Farbwerke, Meister, Lucius, à Hœchst. — (D. R. P. 128619. — 19 mai 1901.)

L'acide-o-p-diamidophénol sulfonique est tétrazoté et combiné avec 2 molécules de β-naphtol. Ce colorant ainsi obtenu teint la laine en nuances brunes devenant noire, par un passage en bichromate. La constitution du produit est la suivante : (Voir pour les détails le brevet anglais 16957, de 1901).

OH

SO^3H — [noyau benzénique] — Az = Az — β-naphtol

Az = Az — β-naphtol

6. — DÉRIVÉS DE LA NAPHTALINE

Préparation d'un produit de condensation de la dinitronaphtaline α_1 α_4 soluble dans les alcalis, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (D. R. P. 125133. — 30 août 1900 ; addition au D. R. P. 122476. — 21 août 1900.)

Ces produits s'obtiennent en ajoutant la dinitronaphtaline α_1 α_4 sous forme de pâte dans une solution chaude de dérivés amidés ou carboxylés des phénols. Ces composés doivent servir à la préparation de colorants soufrés.

Voir le brevet principal 122476. *Moniteur Scientifique*, 1902, brevets, page 98.

Préparation de colorants azotés dérivés de la naphtaline, par les Farbenfabriken Bayer et Cie, à Elberfeld. — (D. R. P. 127766. — 26 août 1900.)

On condense la naphtopurpurine avec les amines aromatiques primaires et sulfone les produits ainsi obtenus. La naphtopurpurine constitue la 1-2-4 trioxynaphtoquinones.

Voir le brevet anglais 23887. *Moniteur*, 1902, brevets, page 132.

O OH

— OH

O OH

Préparation de tétraoxynaphtaline au moyen du noir d'alizarine ou de la naphtazarine impure, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 129074. — 17 novembre 1900.)

Le procédé de préparation de tétraoxynaphtaline consiste dans la réduction, au moyen de fer par exemple de la naphtazarine impure à l'état de leuco dérivés que l'on peut ensuite séparer par suite de leur différence de solubilité dans l'eau.

7. — INDIGO.

Procédé de préparation du diacétylleucoindigo, par Daniel Vorlaender et Bruno Drescher, à Halle. — (D. R. P. 126799. — 23 mars 1901.)

Le diacétylleucoindigo s'obtient avec un rendement presque intégral en faisant agir l'anhydride acétique sur les sels de leucoindigo dissous dans l'eau ou l'acétone. Cette opération s'effectue simplement en agitant de l'anhydride acétique, avec une solution d'indigo réduit au moyen de l'hydrosulfite ou du zinc.

Procédé de préparation du mono et du dibromindigo, par Arnold Rahtjen, à Hambourg. — (D. R. P. 128575. — 12 octobre 1960.)

Ces dérivés s'obtiennent, en faisant agir le brome en l'absence d'humidité, sur l'indigo soit directement, soit au sein d'un véhicule indifférent à température pas trop élevée.

Préparation d'un colorant dérivée de l'indigo, par la Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (D. R. P. 128727. — 6 août 1899.)

Le procédé consiste à condenser d'après les méthodes connues, par exemple par les alcalis, la p-chloro-orthonitrobenzaldéhyde avec l'acétone. La p-chloro-o-nitro-phénylacétylecétone peut être isolée et transformée en indigo ou bien elle peut servir à la production du colorant sur la fibre. Le chlorindigo peut également être sulfoné.

Préparation d'indigo, la Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (D. R. P. 130629. — 17 avril 1901.)

On a souvent essayé de préparer l'indigo par oxydation directe de l'indol, mais sans succès par suite du mauvais rendement. Il est possible cependant d'effectuer cette oxydation d'une façon avantageuse, employant soit de l'acide monopersulfurique (Réactif de Caro) soit de l'*oxygène activé* (activierter Sauerstoff). Cet oxygène se forme en faisant passer un courant d'air dans une solution de sulfite, ou de bisulfite de sodium.

(Voir brevet anglais correspondant, n° 9613 du 8 mai 1901.)

Procédé de préparation d'acide indigo acétique et d'indigo, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 128955. — 17 août 1900.)

On fait réagir l'acide chloracétique sur l'acide anthranilique ou sur l'acide acétyl-phénylglycine-o carbonique : ainsi obtenu est traité comme le produit de la phénylglycine-o-carbonique pour opérer la condensation en dérivé indigotique.

$$C_6H_4 \begin{cases} -Az \begin{cases} CH^2 - COOH \\ CH^2 - COOH \end{cases} \\ -COOH \end{cases}$$

Préparation de colorants dérivés de l'indigo au moyen d'éthers alphylamidomaloniques, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 129001. — 11 février 1898.)

Le procédé consiste à chauffer soit seul, soit dans un milieu neutre un éther alphylamido malanique Le produit fond puis se solidifie à nouveau quand on atteint 200°. On extrait à l'alcool ou à l'acétone pour enlever les éthers indoxyliques qui auraient pu se former, tout en laissant le produit de la réaction. Celui-ci est alors chauffé avec les alcalis, ou les terres alcalines et transformé en indigo par oxydation de leuco dérivé.

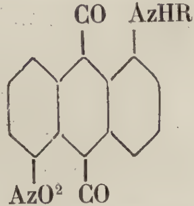
8. — ANTHRACÈNE

Préparation de dérivés polychlorés des diamidoanthraquinones, par la Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (D. R. P. 125094. — 3 janvier 1899.)

Ces composés se préparent par l'action directe du chlore sur une diamidoanthraquinone en suspension dans l'acide acétique glacial.

Procédé de préparation de mononitro alphylidoanthraquinone, par les Farbenfabriken Bayer et Cie, à Elberfeld. — (D. R. P. 126542. — 9 septembre 1900.)

Les mononitromonoalphylidoanthraquinones de la constitution : s'obtiennent en faisant agir les amines aromatiques primaires sur les dinitro-anthraquinones 1,5, 1,8 ou 1,7. Il faut avoir soin de s'arrêter dès que la formation des dérivés dialphylés commence.



Préparation de nitro-amidoanthraquinones, par les Farbenfabriken, Bayer et Cie. — (D. R. P. 127780. — 19 juillet 1990 ; addition au D. R. P. — du 5 juillet 1900.)

Dans le brevet allemand 125391. (Voir *Moniteur Scientifique* 1902 brevets, page 116.)

Ces auteurs ont montré que l'on arrive à préparer la 1.4-nitroamidoanthraquinone inconnue jusque là en nitrant l'acétmylonoamidoanthraquinone.

On peut traiter de la même manière les dérivés acétylés des 1.5 et 1.8 diamidoanthraquinones. Ceux-ci fournissent dans ces conditions les dérivés acétylés de la 4.8-dinitro, 1.5 diamidoanthraquinone.

AzO² CO AzH² — AzH² CO AzO²   AzH² CO AzH² — AzO² CO AzO²

Par réduction on obtient le tétra-amidoanthraquinone, 1. 4. 5. 8. inconnue jusqu'ici. Le dérivé dinitré traité par les amines aromatiques donne des colorants bleus, dans lesquels le groupe AzO² est remplacé par des restes alphylamidés.

Préparation de dérivés bromés de l'anthracène, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. — 127814. — 15 novembre 1900.)

Traitement par le brome en proportions variables, de la 1.5-dihydroxylamino-anthraquinone ou du produit rouge insoluble dans les alcalis résultant de l'action du brome sur lui.

Préparation de colorants verts dérivés de l'anthracène, par les Farbenfarriken Bayer et Cie. — (D. R. P. 127458. — 3 juillet 1900 ; addition à 107730. — 21 octobre 1898.)

Condensations des amines aromatiques, avec les dérivés dinitrodihalogénés des anthraquinones (4.8-dihalogénés-1.5-dinitro). Dans le brevet principal, on condensait les amines avec les halogéno-anthraquinones seulement.

Préparation de colorants verts dérivés de l'anthracène, par les Farbenfabriken Bayer et Cie. — (D. R. P. 127459 ; addition à 107730.)

Au lieu de condenser les amines avec l'anthraquinone, 4,8-dihalogénés, 1,5-dinitrée comme dans le brevet précédent, on emploie ici le dérivé nitré de l'anthraquinone 1,8-dihalogénée. Ce dérivé a pour constitution : mais les colorants obtenus sont identiques à ceux du brevet précédent.

X CO X — AzO² CO X

Préparation d'un colorant dérivé de la dibromo 1.5-diamido anthraquinone, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 128573. — 11 juillet 1899.)

Le produit rouge résultant de l'action du brome sur la 1.5-diamido-anthraquinone en suspension dans l'acide acétique, est traité successivement par l'acide sulfurique et l'acide borique puis par l'anhydrique sulfurique

Préparation de colorants de la série de l'anthracène, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. (D. R. P. 128753. — 7 décembre 1900.)

Condensation des acides sulfoniques des amines aromatiques avec les dérivés halogénés des amido-anthraquinones substitués dans les groupes amidés. Les colorants ainsi obtenus sont éventuellement sulfonés s'il y a lieu.

Préparation d'oxyanthraquinones parahalogénés, par les Farbenfabriken Bayer et Cie. — (D. R. P. 127699. — 26 janvier 1901.)

Dans l'action des halogènes sur l'anthrarufine et la chrysazine il se forme des dérivés parahologénés importants. Pour cette réactions on peut faire agir les halogénés déjà formés, ou bien à l'état naissant. Les dérivés parahalogénés ainsi préparés se condensent avec les amines aromatiques pour donner des bleus très purs.

Préparation de colorants azotés du groupe de l'anthracène, par les Farbenfabriken Bayer et Cie. (D. R. P. 127439. — 28 mars 1900 ; addition au D. R. P. 114199. — 14 octobre 1894.)

Le procédé consiste dans la condensation de la nitrobromoérythrooxyanthraquinone avec les amines primaires.

Préparation d'acides diamido-anthraquinone sulfoniques halogénés, par la Badische Anilin und Soda Fabrik, — (D. R. P. 128196. — 24 décembre 1899.)

L'acide 1.5, ou 1.8 ou l'acide diamidoanthraquinonedisulfonique est traité par les halogènes en l'absence de l'eau. Pour cela on peut employer la fonte contenant le produit sulfoné elle-même. On peut également opérer au sein de l'eau mais il est alors nécessaire de n'ajouter que la quantité d'halogène suffisante pour qu'il ne se forme pas de précipité décrit dans le brevet 114840.

Préparation d'un colorant bleu dérivé de l'anthracène, par la Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (D. R. P. 129845. — 6 février 1901.)

Ce colorant s'obtient en chauffant la β-amidoanthraquinone avec les alcalis, puis traitant la fonte par l'eau en présence de l'air. Les produits solubles sont séparés des autres par une simple filtration.

Remarque. — Ce brevet et les suivants se rapportent à *l'indanthrène.*

Voir le brevet anglais correspondant n° 3239, du 14 février 1901. *Moniteur Scientifique* 1902, brevets page 133.

Préparation d'un colorant bleu dérivé de l'anthracène, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 129846. — 10 mai 1901 ; addition à D. R. P. 129845, précédent.)

Procédé consistant à préparer un dérivé sulfonique du colorant précédent en fondant l'acide β-amido-anthraquinone sulfonique avec un alcali mais en maintenant la température suffisamment base (150-175°) pour que le groupe sulfonique reste dans la molécule.

Préparation d'un colorant bleu-vert dérivé de l'anthracène, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 129847. — 10 mai 1901 ; addition à 129845).

Préparation d'un acide sulfonique du produit préparé d'après le brevet principal en traitant le colorant bleu par l'acide sulfurique fumant soit en présence d'acide borique ou non.

Préparation d'un colorant bleu dérivé de l'anthracène, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 129848. — 10 mai 1901 ; addition à 129845.)

Préparation d'un produit de réduction du colorant bleu préparé d'après le brevet principal, en le traitant par l'hydrosulfite de sodium ou un réducteur alcalin.

Préparation de colorants dérivés de l'anthracène, par Farbwerke Meister Lucius und Brunung, à Hœchst. — (D. R. P. 130458. — 9 juillet 1901.)

Ces colorants s'obtiennent en condensant les amines aromatiques avec les diamidodiméthoxyanthraquinones obtenu en soumettant la diméthoxyanthraquinone successivement à la nitration et à la réduction.

La condensation s'effectue soit avec l'aniline, ou les toluidines en présence d'acide borique et les produits ainsi obtenus sont sulfonés.

9. — COLORANTS SULFURÉS

Préparation d'un colorant noir direct, par l'Aktiengesellschaft für Anilin Fabrikation, à Berlin. — (D. R. P. 124872. — 21 mai 1899.)

Consiste à faire réagir l'hyposulfite de sodium sur la quinonechlorimide en solution acide.

Préparation d'un colorant noir direct, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 125136. — 17 novembre 1900.)

Fusion avec le soufre et les sulfures alcalins du produit de condensation obtenus au moyen du p-amidophénol et du nitrosophénol en solution aqueuse.

Préparation de colorants sulfurés directs allant du violet au bordeaux, au moyen des dérivés hydroxylés des azines, par Léopold Cassella et Cie. — (D. R. P. 126175. — 11 août 1900.)

Fusion avec le soufre et les sulfures alcalins des dérivés hydroxylés des azines. Il est bon que ces composés renferment à côté de groupes hydroxyles, aussi des groupes amidés.

Préparation de colorants noirs directs, par l'AKTIENGESELLSCHAFT. F. ANILIN FABRIKATION. — (D. R. P. 127834. — 30 mai 1899 ; addition à D. R. P. 124872.)
Modification au brevet principal consistant à remplacer la quinonechlorimide par la chloroquinone imide ou la quinonedichlordiimide. Les colorants obtenus sont des noirs.

Préparation de colorants sulfurés solides, par la CLAYTON ANILIN Cie, à Manchester. — (D. R. P. 127856. — 27 novembre 1898 ; addition à 120560. — 19 décembre 1898.)
La préparation des acides thiosulfoniques est ainsi modifiée :
Un composé susceptible d'être employé à la formation d'indophénols ou d'indamines, est mélangé à un second composant et oxydé en présence d'au moins 2 molécules de hyposulfite de soude au moyen d'une quantité d'oxydant surpassant de 2 atomes le nombre de groupes thiosulfoniques à introduire.
On peut également se servir des acides di et tétrathiosulfoniques de la p-phénylènediamine ou du p-amidophénol et les oxydes en présence d'un second composant au moyen de deux atomes d'oxygène. Les produits d'oxydation ainsi préparés sont transformés en matières colorantes en les chauffant en milieu acide, la matière colorante se précipite.

Préparation d'un colorant sulfuré direct, par KALLE et Cie. — (D. R. P. 128087. — 4 novembre 1900.)
Fusion avec le soufre et les sulfures alcalins du produit de condensation du 1.3-dinitro-4 chlorobenzène avec le produit de la réduction partielle de l'oxy-dinitrodiphénylamine. Le colorant obtenu teint le coton en bleu pur.
Voir le brevet anglais correspondant 16592 de 1902.

Préparation d'un colorant vert direct dérivé de la paranitraniline, par la BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK. — (D. R. P. 128088. — 24 mai 1901.)
La paranitraniline chauffée avec le soufre et les sulfures alcalins fournit un colorant teignant le coton non mordancé en vert. Il est probable que la paranitraline est d'abord réduite en un composé intermédiaire à la p phénylènediamine car celle-ci chauffée dans les mêmes conditions donne un noir.

Préparation de colorants sulfurés, par les FARBWERKE MEISTER LUCIUS, à Hœchst. — (D. R. P. 128118. — 4 novembre 1900 ; addition au D. R P. 125667. — 10 octobre 1900)
Dans un brevet antérieur on a fait connaître les colorants obtenus en chauffant la dinitronaphtaline $\alpha_1\ \alpha_4$ avec les sulfures alcalins. On peut remplacer la dinitronaphtaline par ses produits de transformation décrits dans les brevets allemands 84989, 117188, 117189, 76922, 92471, 90414, 114264.
Voir le brevet anglais correspondant, n° 8636 de 1901,

Préparation d'un colorant sulfuré direct, par J. R. GEIGY, à Bâle. — (D. R. P. 128361. — 18 février 1899.)
On chauffe le p-amidophénol ou le p-amidocrésol (CH^3, OH. AzH^2 = 1. 2. 5) avec des dérivés acétylés en présence de soufre à des températures dépassant 200°.

Préparation de colorants sulfurés au moyen de toluylènediamine, et d'acide phtalique par J. R. GEIGY, à Bâle. — (D. R. P. 128659. — 19 mars 1901 ; addition au D. R P. 126964. — 16 décembre 1900.)
Dans le brevet principal 126964. (Voir *Moniteur Scientifique* 1902 brevets, page 123.) on employait le produit de la condensation de 1 molécule d'anhydride phtalique avec 2 molécules de métatoluylène diamine. Ici on se sert du produit de condensation à molécules égales.

Préparation de colorants noirs directs, par l'AKTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION. — (D. R P. 128725. — 26 mai 1900.)
Le procédé consiste à chauffer la dinitro-oxy-chlorodiphénylamine :
avec les polysulfures en solution aqueuse.

AzO^2 — C_6H_3(AzO^2) — AzH — C_6H_3(Cl) — OH

Préparation de colorants verts substantifs, par la FABRIQUE DE PRODUITS CHIMIQUES SANDOZ, à Bâle — (D. R. P. 128815. — 29 mai 1901.)
On chauffe à 180-200° les alphylsulfone-p amidophénols avec les soufres et les sulfures alcalins.

Préparation de colorants sulfurés solides, par la CLAYTON ANILINE Cie, à Manchester. — (D. R. P. 128916. — mai 1899 ; addition au D. R. P. 120560. — 19 octobre 1898.)
Modification au brevet principal et à l'addition n° 127856 consistant dans le remplacement des amines ou des phénols par leurs produits de substitution dans le noyau.

Préparation d'un colorant noir sulfuré, par WILHELM EPSTEIN, à Francfort. — (D. R. P. 129147, 15 juin 1901 ; addition au D. R. P. 125699. — 27 mai 1900.)
Consiste à chauffer avec du soufre et des polysulfures alcalins, les dérivés tétranitrés du diphényle. Dans une première addition on employait les dérivés nitrés des alkylbenzidines. Voir *Moniteur Scientifique* 1902, brevets page 120. D. R. P. 126165.

Préparation de colorants sulfurés directs, par la CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN, à Radebeul, près Dresde — (D. R. P. 129283. — 4 avril 1900.)
Fusion avec les sulfures alcalins et le soufre des composés suivants :

Dinitrométacrésol	OH. CH^3. AzO^2. AzO^2. AzO^2 = 1. 3. 6. 2. 4.
Nitroamidométacrésol	OH. CH^3. AzO^2. AzO^2. AzO^2 = 1. 3. 6. 2. 4.
Dinitrocrésolsulfonique	OH. CH^3. AzO^2. AzO^2. AzO^2. SO^3H = 1. 3. 6. 2. 4.

Préparation d'un colorant sulfuré bleu, par la fabrique d'extraits ci devant Geigy et Cie, à Bâle. — (D. R. P. 129325. — 11 mai 1901.)

Fusion avec le soufre et les sulfures alcalins de l'acide sulfonique de la diméthyl-p-amido-p-oxydiphénylanime obtenue en traitant par le sulfite neutre l'indophénol résultant de l'oxydation simultanée de la p-amido-diméthylaniline et du phénol.

Voir le brevet anglais correspondant n° 12578 de 1901.)

Préparation de colorants sulfonés directs, par la Chemische Fabrik. von Heyden, à Radebeul. — D R. P. 129684. — 9 juin 1901.)

Fusion avec le soufre et les sulfures alcalins des dérivés de la diphénylamine obtenus en condensant 1 molécule de 1. 3. 4-dinitrochlorobenzène avec 1 molécule des composés suivants :

Acide p-amido-orthosulfosalicylique	($OH. COOH. SO^3H. AzH^2$ = 1. 2. 6. 4)
Acide o amido-p sulfosalicylique	($OH. COOH. SO^3H. AzH^2$ = 1. 2. 4. 6)
Acide diamidosalicylique	($OH. COOH. AzH^2. AzH^2$ = 1. 2. 4. 6)
Acide p-nitro orthoamidosalicylique	($OH. COOH. AzO^2. AzH^2$ = 1. 2. 4. 6)
Acide o-nitro-p-amidosalicylique	($OH. COOH. AzO^2. AzH^2$ = 1. 2. 6 4)

Préparation de colorants sulfurés noirs directs, par Emile Kœchlin, à Mulhouse. — (D. R. P. 129738. — 13 mars 1901.)

Fusion avec le soufre et les sulfures alcalins des produits de condensation de la 1-3-dinitro-4-chlorobenzine avec les 1.6 ou 1.7 amidonaphtols.

Préparation d'un colorant noir direct, par Kalle et Cie, à Biebrich. — (D. R. P. 129885. — 24 février 1899.)

Le procédé consiste à fondre l'acide oxydinitrodiphénylamine carbonique avec le soufre et les sulfures alcalins.

AzO^2 — C_6H_3(AzO^2) — AzH — C_6H_3(COOH) — OH

Ce composé s'obtient par la cond. du dinitrochlorobenzène avec l'acide p-amido salicylique.

Préparation de colorants sulfurés bleu vert, par Léopold Cassella et Cie. — (D. R. P. 129540. — 30 juillet 1901.)

Procédé consistant à chauffer les dialkylamido-p-oxydiphénylamines avec les polysulfures en présence de sels de cuivre.

Préparation d'un colorant noir direct, par l'Aktiengesellschaft, à Berlin. — (D. R. P. 129564. — 14 mars 1900; addition au D. R. P. 127835. — 7 décembre 1899.)

Fusion avec le soufre et les sulfures alcalins du dinitrocrésol.

AzO^2 ; CH^3 — C_6H — AzO^2 ; OH

Préparation de colorants bruns sulfurés dérivés des azoïques, par J. R. Geigy, à Bâle. — (D. R. P. 129495. — 9 décembre 1900.)

On chauffe les colorants azoïques dérivés des α ou β-naphtols avec du sulfure de sodium vers 350°.

Préparation de colorants directs solides, par la Clayton aniline Cie, à Manchester. — (D. R. P. 130440. — 7 novembre 1900 ; addition au D. R. P. 120560.)

Modification au brevet principal consistant à remplacer le mélange capable de fournir l'indamine par l'indamine elle-même ou par son produit de réduction, la diphénylamine correspondante. Le premier composant peut aussi être remplacé par un acide thiosulfonique d'une paradiamine.

10. — COLORANTS DIVERS

Préparation de colorants basiques, par les Farbenfabriken Bayer et Cie (D. R. P. 128904. — 13 mars 1901 ; addition à 121837. — 21 juillet 1900.)

Condensation de l'α-méthylindol avec les dérivés alphylamines de la p-dialkylamidobenzophénone.

Préparation de colorants au moyen de bases amidobenzylées aromatiques, par les Farwerke Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst. — (D. R. P. 130034. — 10 août 1899.)

Le procédé consiste à traiter les colorants renfermant un ou plusieurs groupes amidés primaires ou secondaires par les bases contenant dans leur molécule les groupements $AzH-CH^2$ ou $AzR-CH^2$, une ou plusieurs fois Ces bases sont :

1° Les ortho et para-amidobenzylanilines et leurs homologues.

2° L'anhydro-p-amidobenzylalcool, l'anhydro-p-amido-m-tolylalcool.

3° Les produits résultant de la transposition moléculaire des anhydroformaldéhydeaniline.

On peut faire réagir ces composés soit sur les colorants à l'état solide soit sur la fibre. La modification que subissent les colorants ainsi traités consiste en un changement dans la nuance et une augmentation dans la solidité.

Remarque. — Le produit commercial désigné sous le nom de *Solidogène A.* appartient à cette catégorie. Il constitue une solution concentrée du chlorhydrate de la base résultant de l'action de la formaldéhyde sur l'o et la p-toluidine.

Suivant le professeur Friedländer [1], le solidogène agirait sur les groupes amidés en y substituant un H par le reste amidobenzylé. Ainsi le rouge congo

$$\begin{array}{l} C^6H^4 - Az = Az - C^{10}H^5\,(SO^3H) - AzH^2 \\ | \\ C^6H^4 - Az = Az - C^{10}H^5\,(SO^3H) - AzH^2 \end{array}$$

deviendrait, par un traitement au solidogène, un dérivé amidobenzylé du rouge congo.

$$\begin{array}{l} C^6H^4 - Az = Az - C^{10}H^5\,(SO^3H) - AzH - CH^2 - C^6H^3\,(CH^3) - AzH^2 \\ | \\ C^6H^4 - Az = Az - C^{10}H^5\,(SO^3H) - AzH - CH^2 - C^6H^3\,(CH^3) - AzH^2 \end{array}$$

On sait par le travail de Lehimanski (*Mitteilungen des techn. Gewerbemuseums* de Vienne, 1900, p. 39.) que le changement de coloration que subit une solution de rouge congo sous l'influence des acides est dû à la formation d'un sel bleu de l'acide libre du rouge congo, l'acide libre lui-même est brun. En diminuant la basicité des groupes amidés du rouge congo, on augmentera par suite la solidité aux acides.

Préparation de colorants basiques, par les Farbenfabriken Bayer et Cie. — (D. R. P. 128660. — 14 mars 1901 ; addition à D. R. P. 121837. — 21 juillet 1900.)

Au lieu d'employer comme dans le brevet principal et dans l'addition 127245, l'α-méthyl ou α-phénylindol ou ses dérivés substitués dans le noyau en para par rapport au groupe imide, on se sert ici des dérivés alkylés à l'azote, préparés par la méthode de E. Fischer (*Ann. Chem.*, 236, p. 153).

Préparation de colorants au moyen de bases amidobenzylées, par les Farbwerke de Hœchst. — (D. R. P. 128726. — 8 juin 1900 ; addition à 123613. — 11 janvier 1900.)

Revendique l'emploi du chlorure de p-amidobenzylpyridine et de la base qui en dérive quand on les traite par NaOH ; revendique également l'emploi d'une base $C^{28}H^{28}Az^4$ dérivés du chlorure de paranitrobenzyle.

Préparation de colorants cétoniques pour mordants dérivés de la 1-8-dioxynaphtaline, par Martin Lange, à Amsterdam. — (D. R. P. 129035. — 4 décembre 1900 ; addition à 126199. — 30 septembre 1900.)

Le procédé consiste à condenser les éthers résultant de la combinaison des acides monocarboxylés, des acides gras ou aromatiques avec la 1-8 dioxynaphtaline au moyen de chlorure de zinc.

Exemple : 10 kilogrammes de diacétyldioxynaphtaline sont dissous dans 20 kilogrammes de nitrobenzène et chauffés avec 10 kilogrammes $ZnCl^2$ jusqu'à 140-150°. L'humidité qui se trouve dans les produits suffit généralement pour saponifier la dioxyacétonaphtone monoacétylée qui prend naissance.

Préparation de colorants cétoniques pour mordants dérivés de la 1-8-dioxynaphtaline, par Martin Lange, à Amsterdam. — (D. R. P. 129036. — 4 décembre 1900 ; addition à D. R. P. 126199. — 30 septembre 1900.)

Condensation de la 1-8-dioxynaphtaline avec les trichlorurés du type R. C. Cl^3 en présence d'eau.

Préparation de colorants au moyen des bases amidobenzylées, par les Farbwerke Meister Lucius et Brüning — (D. R. P. 130035. — 10 août 1899 ; addition au précédent.)

Extension de l'application du procédé aux colorants azoïques du rouge congo.

Préparation de colorants au moyen des bases amidobenzylées, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning. — (D. R. P. 130036. — 30 mai 1900 ; addition au D. R. P. 130034.)

Le procédé consiste à remplacer les bases amidobenzylées dérivées de l'aniline par le sel de la p-amidobenzylpyridine et aussi par la base obtenue en traitant ce composé par les alcalis et l'acétate de sodium d'après Lellmann et Pekrun (*Ann. Chem.*, 259, 57). On peut également employer le produit obtenu par Thieb et Weil (*Deut. Chem. G.*, 28, 1650), en réduisant le chlorure de p-nitrobenzyle, répondant à la formule $C^{28}H^{28}Az^4$.

Les colorants sont traités par des solutions neutres ou faiblement acides de ces produits, l'effet est à peu près le même qu'avec les amidobenzylaniline.

11. — TEINTURE ET IMPRESSION

Perfectionnements dans l'impression au moyen de l'indigo, par Kalle et Cie, à Biebrich. — (D. R. P. 122033. — 31 mars 1900.)

On imprime sur le tissu préparé en glucose une pâte alcaline contenant l'indigo finement divisé. On sèche bien et vaporise en présence de l'air au moyen de vapeur sèche au-dessus de 104°, soit entre 108-113°. On peut sans danger vaporiser pendant 1 heure, ce qui permet d'employer en même temps d'autres couleurs-vapeur.

Procédé d'obtention de teintes noires solides au moyen de colorants sulfurés, par Léopold Cassella et Cie. — (D. R. P. 127465. — 28 janvier 1900.)

Le procédé consiste à traiter les teintures obtenus au moyen des colorants soufrés noirs, tels que le

---

(1) *Zeitsch. für Farben u. Textil Chemie*, 1902, p. 327.

noir immédiat, le noir Vidal, le noir d'anthraquinone, etc., par des solutions de sels de chrome à chaud.

Production d'enlevages sur les couleurs diamines, par Alfred Herzberg, à Magdebourg. — (D. R. P. 125132. — 20 septembre 1900.)

On procède à des enlevages en imprimant avec un mélange de sulfures alcalins et de cyanure de potassium. Ce dernier a pour but de protéger les rouleaux d'une attaque par les sulfures.

Production de nuances bleues solides sur laine, par l'Aktiengesellschaft für anilin fabbikation, à Berlin. — (D. R. P. 126597. — 5 octobre 1900.)

On commence par teindre avec les colorants azoïques résultant de la combinaison du 2-3-amidonaphtol-6-sulfoniquediazoté avec les 1-8-amidonaphtolsulfoniques. La teinture s'opère en bain acide et on ajoute un sel de cuivre comme du sulfate de cuivre. On obtient ainsi un bleu vert très solide.

Production de colorants sur fibre en traitant les colorants soufrés par les nitrodiazoïques, par Léopold Cassella et Cie, à Francfort. — (D. R. P. 129477. — 26 mai 1900.)

Les fibres teintes avec les colorants soufrés, tels que le brun immédiat, le brun katigène, sulfogène, la durophénine sont ensuite traitées par les nitrodiazoïques ; il se forme de nouvelles nuances très solides au lavage.

B. — BREVETS ANGLAIS

Analysés par M. Wahl

DIPHÉNYL ET TRIPHÉNYLMÉTHANE

Préparation de matières colorantes dérivées du diphényl ou du triphénylméthane, par l'Aktiengesellschaft für anilin fabrikation. — (Br. anglais 16173. — 12 août 1901. — 19 juin 1902.)

Objet du brevet. — Condensation des tétraalkyldiamidobenzophénones avec la métatolyl-α-naphtylamine ou ses dérivés alkylés ou benzylés.

Description. — Ces colorants ainsi préparés possèdent la propriété remarquable d'être solides aux alcalis. Les métatolyl α ou β-naphtylamines n'ont pas été décrits jusqu'ici : on les obtient en chauffant le chlorhydrate de métatoluidine avec l'α ou la β-naphtylamine, le produit est ensuite rendu alcalin, la métatoluidine distillée dans un courant de vapeur et le produit distillé dans le vide. La métatolyl-α-naphtylamine est une huile jaunâtre bouillant à 350° sous 140 millimètres, elle peut être transformée facilement en dérivés alkylés ou benzylés. La métatolyl-β-naphtylamine cristallise dans l'alcool en feuillets fondant à 70°. La condensation de ces amines avec les alkyldiamidobenzophénones s'opère sous l'influence d'oxychlorure de phosphore au bain-marie. La matière colorante peut également être sulfonée par l'acide fumant.

Préparation de dérivés des rhodamines, par les Farbwerke de Hœchst. — (Br. anglais 12202. — 14 juin 1901. — 17 avril 1902.)

Objet du brevet. — Préparation de dérivés asymétriques des dialkylrhodamines en condensant les acides dialkylamidooxybenzoylbenzoïques avec l'acidylmétaamidophénol, puis saponifiant le groupe acétyle.

Description. — On a préparé les dialkylrhodamines non symétriques en condensant les métaamidophénols avec les acides dialkylamidooxybenzoylbenzoïques, mais ce procédé ne donne pas de produits bien définis. Au contraire, si à la place de l'amidophénol on emploie un dérivé acidylé comme l'acétyl β-benzoylamidophénol, la réaction se fait très bien.

Exemple : On dissout 5 parties d'acide diméthylamidooxybenzoylbenzoïque dans 40 parties d'acide sulfurique concentré, puis la température étant de 20 à 30° C, on ajoute 2-7-p-d'acétylmétaamidophénol et on laisse en contact pendant 45 heures. Le mélange d'abord jaune devient brun rouge. On le verse sur de la glace en agitant ; le produit de condensation se sépare sous forme cristalline.

ACRIDINES

Préparation de nouveaux colorants du groupe de l'acridine, par Léopold Cassella et Cie. — Br. anglais 15064. — 24 juillet 1901. — 29 mai 1902.)

Objet du brevet. — Action simultanée de la formaldéhyde et d'une métadiamine sur les colorants de l'acridine.

Description. — L'action simultanée de la formaldéhyde et d'une métadiamine sur les 3-6-diamido, 2-7-diméthylacridine, la 3-6-diamido-2-7-diméthyl-p-phénylacridine donne naissance à de nouveaux produits possédant des nuances plus corsées et plus foncées, en même temps qu'une plus grande solidité aux alcalis et à la lumière.

Exemple : 27 kilogrammes de jaune d'acridine sont mis en suspension dans 150 kilogrammes d'acide chlorhydrique dilué contenant 7,3 kil. d'HCl ; on y ajoute à la température de 40° C. 8 kilogrammes d'une solution de formaldéhyde à 38 % et 12,1 kil. de métatoluylènediamine pulvérisée. On fait bouillir pendant 36 heures en même temps qu'on fait passer un courant d'air dans la solution, le liquide devient clair et le colorant est précipité par du sel.

Préparation de colorants jaunes et orangés de la série de l'acridine, par les Farbwerke de Hœchst. — (Br. anglais 25009. — 7 décembre 1901. — 17 avril 1902.)

Objet du brevet — Condensation de l'acide monochloracétique avec le tétraamidoditolylméthane en

présence d'un excès d'acide minéral, ou avec le leuco-dérivé provenant de l'action des acides sur le tétraamidoditolylméthane, ou encore avec le jaune d'acridine.

Exemple : 30 kilogrammes de jaune d'acridine, 20 kilogrammes d'acide monochloracétique et 300 kilogrammes d'eau sont chauffés à 150° pendant 2 à 3 heures en vase clos. La masse est reprise par l'eau, la solution filtrée et le colorant précipité par NaCl. Il se forme dans ces conditions un mélange d'un colorant jaune et d'un autre orangé que l'on peut séparer si l'on veut.

OXAZINES

Préparation de dérivés des gallocyanines, par DURAND, HUGUENIN et CIE, à Bâle. — (Br. anglais 4550. — 22 février 1902. — 24 avril 1902.)

Objet du brevet. — Action de l'acide sulfureux, des sulfites ou des bisulfites alcalins sur les gallocyanines résultant de l'action des nitrosoalkylbenzylanilinesulfoniques ou de la nitrosodiphénylamine sur l'acide gallique, l'acide gallamique, la gallanilide, etc.

Exemple : 50 kilogrammes de gallocyanine résultant de la réaction de la nitrosoéthylbenzylanilinesulfonique sur l'acide gallamique sont mélangés à une solution de 34 kilogrammes de sulfite de soude dans 400 litres d'eau et le tout chauffé en vase clos au bain-marie. On ajoute ensuite 30 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 20° Bé pour chasser l'acide sulfureux et on précipite le colorant par NaCl. Il est soluble dans l'acétate de soude en bleu pâle et teint sur mordant de chrome en bleu pur.

Ces colorants sont analogues à ceux décrit dans le brevet 6055 de 1898.

Préparation de nouvelles leucogallocyanines, par DURAND et HUGUENIN et CIE, à Bâle. — (Br. anglais 4551. — 22 février 1902. — 4 avril 1902.)

Objet du brevet. — Traitement par les réducteurs des gallocyanines obtenues par la réaction de la nitrosoalkylbenzylanilinesulfonique, etc., sur les dérivés de l'acide gallique.

Description. — Exemple : 50 kilogrammes de gallocyanine obtenue par la condensation de la nitrosoéthylbenzylanilinesulfonique avec l'acide gallamique sont dissous dans 1000 litres d'eau renfermant 5 1/2 kil. de carbonate de soude, puis on y ajoute lentement 33 kilogrammes d'acide acétique à 40 %, et 12 kilogrammes de zinc en poudre. Après quelque temps, on acidifie par 20 kilogrammes d'HCl à 20° Bé et quand la réduction est terminée, on précipite par NaCl. Pour le purifier, il est redissous dans 2000 litres d'eau et la solution de la leuco-gallocyaninesulfonique précipitée par NaCl. Le produit forme une pâte verte soluble dans l'eau en vert et teignant sur mordant de chrome en bleu.

Préparation de nouvelles leuco-gallocyanines, par DURAND et HUGUENIN et CIE, à Bâle. — (Br. anglais 4552. — 27 février 1902. — 8 mai 1902.)

Objet du brevet. — Préparation de leuco-dérivés de gallocyanines par la condensation des gallocyanine avec la résorcine.

Description. — Dans les brevets 24802 de 1893 et 15066 de 1894, on a décrit un leuco dérivé insoluble dans l'acétate de soude, qui s'obtient en condensant une gallocyanine avec la résorcine. L'introduction d'un groupe SO^3H dans la molécule du phénol, ou dans celle de la gallocyanine, rend le produit soluble dans l'acétate de soude. Dans le présent brevet, on revendique la condensation de la résorcine avec les gallocyanines résultant de réaction de la nitrosoalkylbenzylanilinesulfonique avec les acides galliques.

Ces colorants teignent sur mordant de chrome en bleu.

AZOÏQUES

Préparation de nouveaux produits intermédiaires et de dérivés azoïques, par l'AKTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION. — (Br. anglais 11753. — 8 juin 1901. — 17 avril 1902.)

Objet du brevet. — Préparation d'acide p-chloroorthoamidophénolsulfonique et de colorants azoïques qui en dérivent.

Description. — Le p-chloroorthoamidophénolsulfonique se prépare facilement en faisant agir le bisulfite de soude sur le parachloronitrophénol. Le sulfite neutre en vase clos à 150-160° produit la même réaction. Le nouveau produit peut être diazoté et combiné à l'acide amidonaphtoldisulfonique 1-8-3-6 (ac. H); en solution alcaline il teint la laine en présence de sels de cuivre en nuances bleues très pures. On peut aussi obtenir des colorants disazoïques en combinant le diazochlorophénolsufonique avec le produit intermédiaire résultant de la copulation de l'α naphtylamine avec l'acide 1-8-amidonaphtol-4-sulfonique.

Préparation de nouveaux colorants azoïques, par les FARBENFABRIKEN BAYER et CIE, à Elberfeld. (Br. anglais 11839. — 10 juin 1901. — 17 avril 1902.)

Objet du brevet. — Combinaison des tétrazoïques des métadiamidodiphénylurées avec 2 molécules de β_1-amido-α_3-naphtol-β_4-sulfonique ou 1 molécule de cet acide et 1 molécule d'un autre composant.

$$CO\begin{cases} AzH - C_6H_4 - AzH^2 \\ AzH - C_6H_4 - AzH^2 \end{cases}$$

Exemple : 24,2 p. de la métadiamidodiphénylurée : sont dissoutes dans 100 parties d'eau chaude contenant 42 parties d'HCl à 36,5 %, puis on ajoute une solution de 14 parties de nitrite de soude et la tétrazoïque ainsi obtenue est additionnée à une liqueur contenant 50 parties d'acide β_1-amido-α_3-naphtol-β_3-sulfonique et 40 parties de carbonate de soude. Le colorant teint le coton non mordancé ou orangé.

Préparation de colorants azoïques pour mordant, par l'AKTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION, à Berlin. — (Br. anglais 12591. — 20 juin 1901. — 27 avril 1902.)

Objet du brevet. — Combinaison de l'α-diazonaphtaline avec 1 molécule d'acide 1-8 amidonaphtol-4-sulfonique en solution acide et combinaison du produit intermédiaire ainsi formé avec 1 molécule de diazoparachloro-o amidophénolsulfonique du brevet 11753 précédent.

Préparation de colorants azoïques pour mordant, par l'AKTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION. — (Br. anglais 13863. — 8 juillet 1901. — 24 avril 1902.)

Objet du brevet. — Combinaison du nitroamidophénol ($OHAzH^2AzO^2 = 1\text{-}2\text{-}4$) avec la chlorométaphénylènediamine (1-2-4 ou 1-3-5).

Description. — Dans le brevet anglais 10294 de 1900, on a décrit la préparation d'un colorant brun pour mordant en combinant l'acide diazopicramique avec une chlorométaphénylènediamine Les auteurs ont trouvé que l'on arrive aussi à des colorants pour mordants en combinant les chlorométaphénylènediamines au diazonitrophénol :

OH — C_6H_3 — AzH^2 ; AzO^2

Ces colorants teignent sur mordants de chrome en nuances jaune brun très intenses.

Préparation de nouveaux produits intermédiaires et de colorants azoïques qui en dérivent, par les FARBENFABRIKEN BAYER et Cie. — (Br. anglais 11766. — 8 juin 1901. — 1er mai 1902.)

Objet du brevet. — Préparation d'un acide disulfonique de la paradiamidodiphénylurée en faisant réagir le phosgène sur l'acide nitrométanilique et réduisant le produit ainsi obtenu. Ce composé est ensuite tétrazoté et combiné avec l'acide β^1-amido-α_4-naphtolsulfonique. Les colorants azoïques s'obtiennent encore en faisant agir le phosgène sur les monoazoïques dérivés de l'acide métanilique.

Description. — Le nouveau dérivé de la diphénylurée ont pour constitution :

$$AzH^2 - C_6H_3(SO^3H) - AzH - CO - AzH - C_6H_3(SO^3H) - AzH^2$$

On l'obtient en faisant arriver un courant lent de phosgène dans une solution de 24 parties de sel de sodium de l'acide paranitroamidobenzènemétasulfonique et 5,5 p. de carbonate de soude sec. Quand la réaction est terminée, on acidule et la pâte obtenue est réduite au moyen de 75 parties de fer en limaille. La réduction se fait à chaud, on filtre et le résidu est extrait avec une solution de carbonate de soude bouillante, finalement le produit est précipité de la solution filtrée par l'acide chlorhydrique. On arrive au même produit en faisant agir le phosgène sur l'acide paraphénylènediaminesulfonique. La combinaison tétrazoïque combinée à l'acide β_1-α_4-amidonaphtolsulfonique ou ses dérivés alkylés donne des matières colorantes *qui teignent le coton sans mordant en nuances allant* du rouge au violet. On les prépare épalement en faisant agir le phosgène sur les monoazoïques du type :

$$AzH^2 - C_6H_3(SO^3H) - Az = Az - R$$

Préparation de colorants azoïques directs, par la SOCIÉTÉ POUR L'INDUSTRIE CHIMIQUE, à Bâle. — (Br. anglais 5895. — 10 mars 1902. — 8 mai 1902.)

Objet du brevet. — Préparation de colorants azoïques au moyen de l'urée obtenue dans l'action du phosgène sur un mélange équimoléculaire de l'acide 3-5-amidonaphtol-7-sulfonique et la paraamidoacétanilide.

Description. — La matière première possède la constitution suivante :

$$SO^3H - C_{10}H_5 - AzH - CO - AzH - C^6H^4 - AzH - CO - CH^3$$

On l'obtient par l'action de $COCl^2$ sur un mélange de p amidoacétanilide et d'amidonaphtolsulfonique 2-5-7 en présence d'acétate de soude. Le produit ainsi obtenu peut être combiné aux diazoïques. Le diazobenzène donne un colorant teignant le coton sans mordant en rouge solide aux acides.

Préparation de matières colorantes directes, par l'AKTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION, à Berlin.— (Br. anglais 13377.— 1er juillet 1901.— 8 mai 1902.)

Objet du brevet. — Le procédé consiste à diazoter les éthers alkylés du 6-acétamino-3-amido-4-chlorophénol et le combinant à l'acide de Clèves, diazotant à nouveau et combinant le produit à l'acide β_1-naphtol-β_3-sulfonique, finalement on saponifie le groupe acétyle.

Description. — Ces colorants ainsi obtenus renferment le reste des éthers alkylés du 3-6-diamidoparachlorophénol :

OR ; AzH^2 — ; — AzH^2 ; Cl

On peut les obtenir de deux façons différentes, soit en partant du dérivé acétylé, soit en partant des éthers du nitroamidoparachlorophénol que l'on réduit ensuite.

On aura donc deux espèces de dérivés isomériques représentés par les schémas

OR
AzH² — [noyau benzénique] — Az = Az — Acide de Clèves — Az = Az — Acide β_1-naphtol β_3-sulfo
Cl

et Acide β_1-naphtol β-sulfo — Az = Az — Acide de Clèves Az = Az — [noyau benzénique, OR, — AzH², Cl]

mais ils ne diffèrent pas sensiblement l'un de l'autre.

Ils peuvent être diazotés sur fibre et donnent alors par développement avec le β-naphtol un bleu indigo.

Préparation d'un colorant bleu pour coton, par Léopold Cassella et Cie, à Francfort. — (Br. anglais 14735. — 19 juillet 1901. — 29 mai 1902.)

Objet du brevet. — Combinaison de la monoacétylnaphtylènediamine-1-4 sulfonique avec 1 molécule d'acide de Clèves, diazotation du produit intermédiaire et combinaison avec une nouvelle molécule de Clèves, rediazotation et combinaison avec l'acide 2-amido-5-naphtol-7-sulfonique.

Description. — Ces colorants sont des bleus très solides au lavage et à la lumière.

Préparation de nouvelles matières colorantes azoïques, par J. Levinstein et Mensching, à Manchester. — (Br. anglais 13619. — 4 juillet 1901. — 5 juin 1902.)

Objet du brevet. — Combinaison de l'acide nitrotoluidinesulfo diazoté, avec une amine ou un phénol, soit avec un amidophénol diazotant le produit intermédiaire et le combinant à nouveau.

Description. — On n'a pas employé jusqu'ici pour la préparation de matières colorantes l'acide 6-nitro-2-amido-1-méthylbenzène-4-sulfonique :

CH³
AzO² — [noyau benzénique] — AzH²
SO³H

Ainsi le colorant azoïque résultant de la combinaison avec l'acide salicylique est un jaune qui, sur laine après chromage, est très solide au foulon et à la lumière. Si on combine le diazoïque avec une amine comme l'α-naphtylamine et qu'on diazote et combine ensuite à l'acide R, on obtient un violet noir pour laine. Enfin on peut combiner l'acide diazonitrotoluidènesulfonique à un acide amidonaphtol-sulfonique, puis le produit intermédiaire combiné à un diazoïque nouveau.

Préparation de nouveaux colorants disazoïques et de produits intermédiaires, par la Badische anilin und Sodafabrik. — (Br. anglais 15678. — 2 août 1901. — 19 juin 1902.)

Objet du brevet. — Préparation d'acide dinitroparahydroxybenzylsulfonique en traitant l'acide parahydroxybenzylsulfonique avec l'acide nitrique. Réduction de ce nouveau dérivé à l'état d'o-diamidé et emploi de celui-ci pour la préparation des azoïques.

Description. — *Exemple :* On dissout 525 parties du sel de Na de l'acide parahydroxybenzylsulfonique dans 3250 parties d'acide sulfurique à 96 %, on refroidit à 5° C et ajoute une solution de 514 parties d'acide nitrique dans 600 parties d'acide sulfurique. La température monte jusque 15 ou 16° C. et quand la réaction est terminée, on verse sur 5000 parties de glace et sature par de la chaux. La solution filtrée du sel de calcium est évaporée jusqu'à cristallisation. Pour préparer le dérivé diamidé, il n'est pas nécessaire d'isoler le sel de calcium, on réduit au moyen du fer la solution brute.

Pour préparer les colorants on tétrazote le nouveau composé et le combine par exemple à 2 molécules de β naphtol ou tout autre composant. Les teintures sont uniformes et par l'action des chromates ou des sels de Ca, la nuance est modifiée.

Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes, par la Badische anilin und Sodafabrik. — (Br. anglais 16811. — 21 août 1901. — 19 juin 1902.)

Objet du brevet. — Nouvelle matière première obtenue en réduisant l'acide dinitrochlorobenzènesulfonique. Celle-ci est ensuite tétrazotée et combinée.

Description. — Le nouveau produit a la constitution :

Cl
AzH² — [noyau benzénique] — AzH²
SO³H

On l'obtient en réduisant par Sn + HCl l'acide dinitrochlorobenzènesulfonique du D. R. P. 116759. Le diamidé ainsi obtenu peut être tétrazoté et combiné, soit à 2 molécules d'un même composé, soit à 1 molécule de deux composés différents, mais dans le cours de ces opérations, le chlore est remplacé par un groupe OH. Les colorants sont donc des dérivés du diamidophénol.

Préparation de nouveaux colorants azoïques et de produits intermédiaires, par la Badische anilin und Soda fabrik. — (Br. anglais 17356. — 29 août 1901. — 19 juin 1902.)

Objet du brevet. — Préparation d'acide parachlorosalicylique en traitant l'acide salicylique par Cl au sein de la nitrobenzine, puis nitration de ce dérivé chloré en solution sulfurique, réduction et emploi dans la préparation des azoïques.

Description. — La chloruration de l'acide salicylique au sein de la nitrobenzine donne des rendements presque quantitatifs en produit pur. La nitration s'effectue en solution sulfurique concentrée vers 0°. Quant à la réduction, le meilleur procédé consiste dans l'ébullition avec du sulfite de soude. Le colorant qui semble avoir le plus d'importance est celui qui résulte de la combinaison avec l'acide α-naphtylaminesulfonique (1-6 ou 1-7) rediazotant et combinant au β-naphtol ; il teint la laine et la soie en violet noir, mais un passage en chromate ou en sels de cuivre donne un noir bleuté très nourri. Une teinture faite aussi avec 3 % de colorants donne un noir intense.

Exemple : On met en suspension 138 parties d'acide salicylique dans 700 parties de nitrobenzène, on chauffe vers 50-60° et fait passer dans le liquide 71 parties de chlore. L'acide chlorosalicylique est séparé en agitant plusieurs fois le mélange avec des carbonates de soude, on le précipite par HCl. C'est une poudre blanche cristalline.

La nitration s'effectue vers 0° avec la quantité théorique d'acide.

Préparation de disazoïques pour laine et de produits intermédiaires, par les Farbwerke de Hœchst. — (Br. anglais 16957. — 23 août 1901. — 17 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Préparation de l'o-p-diamidophénolorthosulfonique par la réduction du dinitré et emploi du tétrazoïque pour la fabrication de matières colorantes.

Description. — On réduit 3,02 kil. de sel de potassium de l'acide dinitrophénol-o sulfonique au moyen de 4 kilogrammes d'étain et 20 kilogrammes d'HCl à 37 %, puis on ajoute encore 20 kilogrammes d'HCl et on refroidit. Il se sépare un produit cristallin qui est sans doute un sel double que l'on décompose par H^2S. Le diamidophénol-o-sulfonique est tétrazoté et combiné à 2 molécules de β-naphtol ; le premier colorant teint la laine en brun devenant noir par le traitement au bichromate.

(Voir le brevet allemand 128619 correspondant.)

Préparation de colorants pour mordant, par les Farbwerke, Hœchst. — (Br. anglais 17094. — 26 août 1901. — 24 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Diazotation du 3-amido-5-nitro-4-crésol ou 2-amido-6-nitro-4-chlorophénol et combinaison avec les pyrazolones.

Description. — Des colorants de ce genre ont déjà été décrits dans le brevet 20276 de 1900. On combine le diazoïque du 3-amido-5-nitro-4 crésol à la 1-sulfo-3-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone en solution alcaline. Le colorant teint la laine en jaune solide devenant rouge par un passage en chromate.

Perfectionnements dans la préparation de colorants azoïques, par la Badische anilin und Soda fabrik. — (Br. anglais 20200. — 9 octobre 1901. — 24 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Préparation de chloroanisidine en chauffant le mononitroparadichlorobenzène avec de la soude alcoolique et réduisant le chloronitroanisol.

Cl | (noyau benzénique) — AzH^2 | OCH^3

Exemple : On dissout 192 parties de mononitroparadichlorobenzène dans 250 parties d'alcool méthylique et on y ajoute 60 parties de potasse caustique dissoute dans 200 parties d'alcool. On chauffe à l'ébullition pendant 2 heures, puis distille l'alcool. Le résidu est extrait à l'alcool bouillant qui abandonne des cristaux de chloronitroanisol. Celui-ci est réduit par le fer et l'acide acétique et la chloroanisidine est diazotée et combinée au β-naphtol sur la fibre même.

On peut l'employer pour l'impression et aussi pour la fabrication des laques colorées.

Perfectionnements dans la préparation de colorants azoïques et de matières premières, par la Badische anilin und Soda fabrik. — (Br. anglais 20551. — 14 octobre 1901. — 17 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Préparation de trichloronitrobenzène sulfonique réduction, de celui-ci et emploi pour la préparation de matières colorantes.

Description. — Les auteurs ont découvert qu'en diazotant l'acide trichloroanilinesulfonique et traitant ce diazo par des composés alcalins, il se forme un nouveau composé diazoïque qui semble être un diazophénol. De même l'orthonitraniline parasulfonique qui est peu soluble dans l'eau et donne avec le β-naphtol un rouge peu soluble, est transformée en présence d'acétate de sodium en un composé soluble en jaune, et donnant avec le β-naphtol un violet soluble. Il semble que la transformation est un remplacement du groupe nitré par OH mais cela n'est pas certain. Dans le cas de la trichloraniline sulfonique diazotée, il semble que ce soit le chlore qui est remplacé par OH.

La préparation de l'acide trichloronitrobenzènesulfonique s'effectue en sulfonant puis nitrant dans le même vase l'α-1.-2.-4-trichlorobenzine. On verse dans l'eau et précipite par NaCl. Le sel de sodium est ensuite réduit par le fer et l'acide acétique, l'acide trichloroanilinesulfonique se présente cristallisé. Pour le transformer en le nouveau diazophénol, on commence par préparer le sel de Na de la nitrosamine que l'on traite ensuite par l'acétate de soude, il se dégage des gaz et finalement on a une solution brune qui peut être employée directement. L'o-nitraniline p-sulfonique peut aussi donner un diazophénol, pour cela on dissout 117,5 parties de sel d'ammonium de l'o-nitraniline parasulfonique dans 750 parties d'eau + 209 parties d'HCl à 32 %, puis 250 parties de glace. On diazote avec 39 parties de nitrite dissous dans 100 parties d'eau, le diazoïque est séparé, puis on le met en suspension dans une solution de 70 parties d'acétate de soude dans 2000 parties d'eau et chauffé à 45°. Le diazoïque se dissout et donne une solution de diazophénol.

INDIGO

Perfectionnements dans la préparation d'indigo, par la BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK. — (Br. anglais 9613. — 8 mai 1901. — 27 février 1901.)

Objet du brevet. — Oxydation de l'indol par l'oxygène rendu actif (Activierter Sauerstoff) ou l'acide de Caro.

Description. — De nombreux essais ont été tentés pour oxyder directement l'indol en indigo, par Nencki (*Berichte* 8, p. 727) ; Engler et Janecke (*Berichte* 9, p. 1414) ; Ludenburg (*Berichte* 10, p. 1131).

Les auteurs ont découvert que l'oxydation se fait bien si l'on traite l'indol par l'oxygène rendu *actif* au moyen de sulfite de Na ou de bisulfite.

Voir Engler, *Journ of. chem. Soc.* (1897), 2, 402 (1899), I, p. 189 et (1900), I, p. 399 Jörrisers *Zeitschr. f. Phys. chem.*, 123, p. 667. On peut également remplacer l'oxygène actif par le réactif de Caro.

Exemple. — On dissout 5 parties d'indol dans 3000 parties d'eau et on y ajoute 10 parties de sulfite de sodium dissous dans 50 parties d'eau ; en faisant passer un courant d'air dans le liquide, il devient fluorescent et en ajoutant de l'alcali, l'indigo se précipite.

Voir le brevet allemand correspondant, nº 130629.

Préparation d'indoxyle et de ses homologues, par les FARBWERKE MEISTER, LUCIUS et BRÜNING à Hœchst. — (Br. anglais 26061. — 20 décembre 1901. — 27 mars 1902.)

Objet du brevet. — Fusion des composés renfermant dans leur molécule les groupes

$$\begin{matrix} R \diagdown \\ \diagup \end{matrix} Az - CH^2 - CO -$$

avec des métaux alcalins ou alcalino terreux et des alcalis.

Description. — Ces composés renfermant ces groupements demandés sont la phénylglycine, ses éthers, ses sels, l'α-phénylhydantoïne, diphénylhydantoïne et ses homologues. Pour faire réagir les métaux alcalins sur eux, il est nécessaire d'ajouter un fondant tel que les alcalis caustiques, les cyanures alcalins ; on ajoute le produit organique dans le mélange chauffé à 180-200° et la formation d'indoxyle se fait rapidement, la masse devenant orangé brun. On dissout ensuite dans l'eau et la solution filtrée est traitée comme d'habitude.

Préparation de nouveaux dérivés, halogénés et de nouveaux dérivés de l'indigo, par la BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK. — (Br. anglais 11358. — 3 juin 1901. — 3 avril 1902.)

Objet du brevet. — Préparation de dérivés halogénés de l'indoxyle en traitant ce dernier par le chlore, le brome, l'iode et oxydation de ces dérivés indoxyliques, en condensation avec l'indoxyle pour former des dérivés halogénés de l'indigo.

Description. — Les indoxyles et les dérivés de l'indoxyle sont aisément transformés en solution neutre ou acide en produits de substitution et ceux-ci donnent facilement de l'indigo lorsqu'on les traite par des oxydants ou même simplement quand on les chauffe avec de l'acide chlorhydrique, avec une solution alcoolique d'acétate ou encore en les chauffant avec des bases organiques.

De plus, on peut préparer un leucobromoindigo en oxydant des proportions moléculaires de bromoindoxyle et d'indoxyle, ou en oxydant le bromoindoxyle. Ces indigos bromés sont des poudres à reflet métallique et teignant le coton en nuances plus violettes.

Exemple. — On dissout 13 parties d'indoxyle dans 1000 parties d'eau, on y ajoute de la glace et HCl de manière à rendre fortement acide, puis on ajoute lentement 48 parties de brome, le précipité jaune formé est essoré. On peut au lieu d'employer l'indoxyle pur se servir de la fonte obtenue d'après le brevet 9291 de 1894.

Préparation de dérivés acétylés de l'indigo, par la BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK. — (Br. anglais 9774. — 10 mai 1901. — 17 avril 1902.)

Objet du brevet. — Acétylation modérée de l'indoxyle ou des acides indoxyliques.

Description. — La réaction est différente suivant que l'on emploie un sel de l'indoxyle ou bien l'indoxyle libre. Avec les sels on arrive à de nouveaux dérivés acétylés insolubles dans les alcalis caustiques tandis qu'avec l'indoxyle libre on obtient le dérivé acétylé comme soluble dans les alcalis dilués; dans le cas de l'acide indoxylique, une partie de l'acide carbonique est éliminée et on obtient un dérivé de l'indoxyle.

Perfectionnements dans la préparation d'indigo réduit, par les FARBWERKE de Hœchst. — (Br. anglais 13378. — 1er juillet 1901. — 24 avril 1902.)

Objet du brevet. — Réduction simultanée au moyen de zinc et de bisulfite de soude en l'absence d'alcali.

Exemple. — 1000 grammes d'indigo en pâte à 20 °/₀ sont mélangés à 600 grammes d'une solution de bisulfite de soude à 36° Bé et 80 grammes de zinc en poudre délayés dans 200 centimètres cubes d'eau et le tout est chauffé et agité. La pâte qui s'épaissit au début perd peu à peu sa couleur bleue et devient grise, on ajoute 5 à 10 litres d'eau et filtre. Le produit renferme de 28 à 30 °/₀ d'indigo à l'état de leucos. Il est stable à l'état humide et forme une cuve d'indigo par addition de soude caustique.

Dans le cas de la teinture de la laine, il est nécessaire d'éliminer le zinc, ceci se fait facilement en lavant à l'acide dilué.

Perfectionnements dans la préparation de dérivés de l'indoxyle en partant des glycocolles aromatiques, par la Deutsche Gold und Silberscheide Anstalt à Francfort. — (Br. anglais 13059. — 26 juin 1901. — 8 mai 1902.)

Objet du brevet. — Le procédé consiste à chauffer les glycocolles aromatiques avec de l'amidure de sodium.

Description. — Le procédé de Heumann qui consiste à chauffer le phénylglycocolle avec des alcalis caustiques, ne donne qu'un rendement de 8 à 10 °/₀ d'indigo. Ceci est dû à ce que la température à laquelle la soude et la potasse fondent, est trop élevée et provoque une décomposition partielle du phénylglycocolle.

Les auteurs ont trouvé que les amides alcalins peuvent être avantageusement employés, et possèdent sur les alcalis la supériorité de fondre à basse température.

On peut fondre, par exemple, l'amidure de sodium (fond à 120°) et y introduire le phénylglycocolle, il se dégage de l'ammoniaque et la réaction est par suite :

$$C^6H^5.\ AzHCH^2.\ COONa + NaH^2Az = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} AzH \\ CO \end{matrix} \right\rangle CH^2 + Na^2O + AzH^3$$

Dans le brevet allemand 109495 on a décrit un procédé consistant à partir des éthers neutres de l'acide phénylglycine ortho-carbonique. Il n'est pas nécessaire, lorsqu'on opère la condensation au moyen d'amidure, de préparer les éthers neutres, le sels neutres suffisent.

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} AzH.\ CH^2.\ CO^2.\ Na \\ CO^2Na \end{matrix} \right. + AzH^2Na = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} AzH \\ C(ONa) \end{matrix} \right\rangle CH + Na^2CO^3 + AzH^3$$

Préparation d'indoxyle et de ses homologues, par les Farbwerke à Hœchst. — (Br. anglais 16875. — 22 août 1901. — 3 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Traitement du phénylglycide de phénylglycine par les amidures alcalins.

Description. — La phénylglycide de phénylglycine

$$C^6H^5 - Az \left\langle \begin{matrix} CO.\ CH^2.\ AzH.\ C^6H^5 \\ CH^2.\ COOH \end{matrix} \right.$$

chauffé avec de l'amidnre de sodium donne de l'indoxyle avec de bons rendements.

La réaction commence déjà à 125° et est plus rapide à 200°. On peut la modérer en ajoutant un diluant.

Préparation d'indigo dans un état facilitant son transport, par la Badische anilin und Soda-fabrik. — (Br. anglais 1789. — 22 janvier 1902. — 17 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Manufacture d'indigo pouvant se conserver facilement, en le mélangeant avec de l'amidon, des substances analogues.

Description. — Ce mélange a pour but d'empêcher la poudre d'indigo de former des grumeaux.

ANTHRACÈNE

Perfectionnements dans la préparation de colorants du groupe de l'anthracène, par la Badische Anilin und Sodafabrik. — (Br. anglais 7194. — 4 avril 1901. — 6 mars 1902.)

Objet du brevet. — Condensation des mono ou diamidoanthraquinones halogénées avec des amines aromatiques primaires, en présence d'un agent de condensation faiblement alcalin.

Description. — Jusqu'ici on opérait la condensation en chauffant simplement les amines avec les anthraquinones amidées, puis reprenant par HCl, on avait la matière colorante impure. En opérant au contraire la condensation en présence d'un agent faiblement alcalin, comme l'acétate de soude, les colorants obtenus sont purs.

Exemple. — On chauffe à l'ébullition pendant 7 heures, 10 parties du dérivé bromé de la monoamido 2-méthylanthraquinone, 100 parties de paratoluidine et 10 parties d'acétate de soude anhydre. On reprend par HCl et filtre le colorant insoluble qui est ensuite sulfoné. Il teint la laine en bleu brillant.

Préparation de colorants du groupe de l'anthracène, par les Farbwerke à Hœchst. — (Br. anglais 7541. — 12 avril 1901. — 27 février 1902.)

Objet du brevet. — Préparation de dérivés polyamidés de l'anthraquinone en nitrant et réduisant les acidylamidoanthraquinones.

Description. — Les acidylamidoanthraquinones qui conviennent le mieux sont les acides oxamiques.

Exemple. — On chauffe au réfrigérant à reflux 100 kilogrammes d'acide oxalique cristallisé et 23 kilogrammes de diamidoanthraquinone, puis on lave à l'eau pour enlever l'excès d'acide et le résidu séché est dissous dans 450 kilogrammes d'acide sulfurique à 66°Bé et à la solution refroidie à 5°, on ajoute la quantité théorique d'AzO^3H, puis on verse sur la glace, il se précipite un composé orangé jaune qui est l'acide oxamique de la dinitrodiamidoanthraquinone.

Le sulfure de sodium le dissout et à chaud il y a réduction en acide oxamique de la tétraamidoanthraquinone teignant la laine en violet bleu, en la faisant bouillir avec un acide minéral, l'acide oxalique se sépare et la tétraamidoanthraquinone teint la laine en bleu. Il est aisément sulfoné et le sel de Na teint la laine en bleu.

Perfectionnements dans la préparation des dérivés de l'anthracène, par FRIEDRICH BAYER ET CIE. — (Br. anglais 8924. — 30 avril 1901. — 13 mars 1902.)

Objet du brevet.— Procédé pour remplacer totalement ou partiellement le groupe nitré par le groupe hydroxyle, consistant à chauffer les paranitrohydroxyanthraquinones avec l'acide sulfurique concentré en présence d'acide borique.

Description. — En chauffant, par exemple, la paradinitroanthrarufine disulfonée (Br. anglais 12011 de 1897) avec H^2SO^4 à 66° Bé et de l'acide borique à 80-90° C., un des groupes est remplacé par OH et on obtient le composé.

En continuant le chauffage à une température plus élevée, par exemple 120-150°, le second groupe nitré est éliminé.

Les autres paranitrooxyanthraquinones, la dinitroanthrachryzone, etc., réagissent de même, on arrive à la quinizarine en partant de l'$\alpha_1\alpha_2$-nitrohydroxyanthraquinone.

Perfectionnements dans la préparation de colorants dérivés de l'anthracène, par la BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK. — (Br. anglais 10886. — 25 mai 1901. — 27 mars 1902.)

Objet du brevet. — Traitement des produits de condensation sulfonés, des nitroanthraquinones avec les amines primaires par le chlore, le brome et condensation de ces nouveaux produits avec les amines aromatiques primaires.

Exemple. — 1 partie de la matière colorante obtenue au moyen de la 1.-8-dinitroanthraquinone et l'acide sulfanilique est dissoute dans 30 parties d'eau à la température ordinaire et on ajoute lentement 3 parties de brome. Après 24 heures, on précipite par le sel le dérivé bromé. Celui-ci est ensuite condensé avec les amines.

Les propriétés de quelques-unes de ces matières colorantes sont indiquées dans un tableau, ce sont pour la plupart des verts brillants pour laine.

Perfectionnements dans la préparation de colorants dérivés de la méthylanthraquinone, par la BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK — (Br. anglais 9694. — 9 mai 1901. — 3 avril 1902.)

Objet du brevet. — Préparation de chloro ou bromohydroxy-méthylanthraquinone en traitant la chloro ou bromoamidométhylanthraquinone par le nitrite de soude en solution sulfurique à chaud.

Ces dérivés halogénés sont ensuite condensés avec les amines primaires et sulfonés, ce qui donne des colorants extrêmement brillants.

Les dérivés halogénés de l'amidométhylanthraquinone sont décrits dans le brevet anglais 20718 de 1900.

Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes de l'anthracène, par la BADISCHE ANILIN UND SODAFABRIK. — (Br. anglais 24354. — 29 novembre 1901. — 15 mai 1902.)

Objet du brevet. — Préparation d'une matière colorante jaune en fondant la β-amidoanthraquinone avec un alcali et un oxydant à 330°-350.

Préparation de colorants jaunes en traitant la β-amidoanthraquinone par le chlorure d'antimoine ou le pentachlorure d'antimoine.

Description. — Dans le brevet 3239 de 1901 les auteurs ont indiqué la préparation d'un colorant bleu en fondant la β-amidoanthraquinone avec des alcalis. Si dans cette réaction on élève la température vers 330° 350°, on arrive à un produit différent, la fonte se dissout dans l'eau en bleu et au contact de l'air il se précipite un composé cristallisé jaune. Celui-ci est retransformé par les réducteurs en un bleu teignant le coton directement mais qui à l'air devient jaune. Ces nuances jaunes sont d'une extraordinaire solidité. On peut arriver directement au jaune en ajoutant un oxydant à la fonte, tel que le nitrate de potasse.

De plus, on peut encore faire réagir le chlorure d'aluminium sur la β-amidoanthraquinone soit en solution dans le nitrobenzène, soit à l'état solide.

Enfin le colorant bleu du brevet 3239 et le colorant jaune du présent brevet peuvent s'obtenir en oxydant la β-amidoanthraquinone en solution acide par le peroxyde de manganèse ou l'acide chromique.

Préparation de nouveaux dérivés de l'anthraquinone, par les FARBENFABRIKEN BAYER et Cie. — (Br. anglais 15682. — 2 août 1901. — 29 mai 1902.)

Objet du brevet. — Préparation de α-monoxyanthraquinone parahalogénée de chrysazine paradihalogénée dianthrarufine dihalogénée, etc., en traitant les oxyanthraquinones par les halogènes.

Exemple. — On prépare un mélange de 8 parties de chlorate de sodium, 10 parties d'α-monoxyanthraquinone (érythrooxyanthraquinone), 500 parties d'acide acétique à 5 %, le mélange chauffé à 100-105° est acidulé par 25 parties d'HCl à 20 %. La couleur du liquide passe du jaune au rouge et après refroidissement on filtre le dérivé parachloré qui s'est formé. On le condense ensuite avec les amines aromatiques, ce qui fournit des colorants verts ou bleus.

COLORANTS SULFURÉS

Perfectionnements dans la préparation de colorants, par Henri Raymond VIDAL. — (Br. anglais 569. — 8 janvier 1902. — 27 février 1902.)

Objet du brevet. — Traitement par le soufre et la soude caustique du dinitrotoluène, dinitrobenzène ou dinitronaphtaline.

Description. — *Exemple :* On dissout 100 kilogrammes de soude caustique et 60 kilogrammes de soufre dans 100 litres d'eau, puis à la température de 90-140°, on ajoute lentement 40 kilogrammes de dinitrotoluène ; il se produit une vive réaction avec départ de AzH^3. On rajoute alors 70 kilogrammes de sulfure de sodium et quand la masse est sèche on la chauffe à 210-250° jusqu'à dessication complète. Le produit teint le coton en brun-jaunâtre.

Préparation de colorants sulfurés verts, par la Fabrique de produits chimiques, de Bâle. — (Br. anglais 2722. — 3 février 1902. — 20 mars 1902.)

Objet du brevet. — Fusion avec le soufre et les sulfures alcalins du produit de condensation du paranitrochlorobenzène, ou paranitrochlorobenzène avec le paranitrophénol.

Description. — En chauffant le paranitrochlorobenzène avec le p-nitrophénol en solution alcoolique en présence de potasse il se forme un produit fondant à 240-250°.

Exemple. — On chauffe au réfrigérant à reflux, 64 kilogrammes de paranitrochlorobenzène, 56 kilogrammes de p-nitrophénol, 300 kilogrammes d'alcool et 300 kilogrammes de soude caustique à 40 %, l'alcool est distillé et le résidu chauffé avec 360 kilogrammes de sulfure de sodium et 160 kilogrammes de soufre à 150°. Le produit teint le coton en vert.

Préparation de p-monoalkylamido p-oxydiphénylamines et de colorants qui en dérivent, par Léopold Cassella et Cie. — (Br. anglais 7919. — 17 avril. — 27 février 1902.)

Objet du brevet. — Chauffage des monoalkyl-monooxydiphénylamines avec le soufre et les sulfures alcalins.

Description. — Ces dérivés monoalkylés se préparent par la réduction des indophénols correspondants. Par fusion avec le soufre et les sulfures il en résulte des colorants bleus.

Exemple. — On dissout 12,1 kil. de monoéthylaniline, 10,9 kil. de p.-amidophénol dans 500 litres d'eau et 25 kilogrammes d'acide sulfurique. La solution refroidie par de la glace est oxydée dans une dissolution de 25 kilogrammes de bichromate. Aussitôt on y ajoute 100 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé et on chauffe à 90° en alcalinisant la solution filtrée par Na^2CO^3 la diphénylamine se précipite.

La fusion avec le soufre se fait comme d'habitude.

Nouveaux acides sulfoniques et nouveaux colorants sulfurés, par J. R. Geigy, à Bâle. — (Br. anglais 12578. — 20 juin 1901. — 6 mars 1902.)

Objet du brevet — Préparation de nouveaux acides sulfoniques des diphénylamines en faisant réagir sur les indophénols, les sulfites ou bisulfites.

Fusion de ces acides avec le soufre et les sulfures alcalins.

Exemple. — On met en suspension dans l'eau 22,6 kil. de l'indophénol résultant de l'oxydation simultanée de la diméthylparaphénylènediamine et du phénol. On y ajoute 25 kilogrammes de sulfite neutre de soude et on agite à la température ordinaire jusqu'à dissolution de l'indophénol A ce moment on filtre et acidule la liqueur par HCl, le nouvel acide diméthyl paraamido paraoxydiphénylaminesulfonique se précipite.

Par la fusion avec les sulfures alcalins on obtient des bleus directs.

Préparation de colorants sulfurés directs, par la Farbenfabriken de Hœchst. — (Br. anglais 8636. — 26 avril 1901. — 27 mars 1902.)

Objet du brevet. — Traitement par le soufre et les alcalis du produit de transformation de la 1-8 dinitronaphtaline.

Description. — Ces produits de transformation peuvent être par exempts des produits de réduction obtenus en chauffant la dinitronaphtaline avec des solutions de sulfures alcalins. (Br. anglais 19271 de 1900, Br. allemand 84989, Br. anglais 20250 de 1896, 3828 de 1894.)

Les colorants ainsi obtenus teignent le coton en nuances foncées.

Préparation d'un colorant brun, par la Badische Anilin und Sodafabrik. — (Br. anglais 10728. — 23 mai 1901. — 20 mars 1902.)

Objet du brevet. — Traitement de l'hexranitrodiphénylamine par les alcalis et les sulfures alcalins.

Description. — *Exemple :* On dissout 250 parties de sulfure de sodium dans 100 parties d'eau et on introduit dans la solution à 45-50°C., 50 parties d'hexanitrodiphénylamine. Quand la réaction s'est calmée, on ajoute 100 parties de soufre et fait bouillir jusqu'à ce que le produit soit épais, on le sèche complètement à 140°. Il teint le coton en brun.

Perfectionnements dans la préparation de colorants contenant du soufre, par A. Meyenberg, R. Lévy et la Clayton Cie, à Manchester. — (Br. anglais 11163. — 30 mai 1901. — 3 avril 1902.)

Objet du brevet. — Oxydation simultanée d'un acide monothiosulfonique d'une p-diamine et d'un composé phénolique enfermant un groupement « disulfure » et qui n'est pas substitué en position para par rapport à l'OH.

Description. — Les colorants ainsi obtenus répondent à la formule générale :

Az
X — [three fused rings] — S — Y
S

dans laquelle X représente un groupe diméthylamidé, Y un groupe hydroxyle. Les acides thiosulfoniques que l'on peut employer sont ceux de p-toluylène diamine, p-phénylènediamine, diméthyl, méthyléthyldibenzyl, et p-phénylènediamine. Comme disulfures on peut employer le disulfure de phénol, la thiorésorcine.

Exemple. — 12 parties d'acide diméthyl p-phénylènediamine thiosulfonique sont dissous en même

temps que 7 parties du sel de soude de l'orthodisulfure de phénol dans 1000 parties d'eau et oxydés par 50 parties d'hypochlorite de sodium contenant 7,5 % de Cl actif. Après avoir ajouté 50 parties de $znCl^2$ et chauffé au bain-marie pendant une heure, on acédifie par l'acide acétique et chauffe à l'ébullition avec un petit excès d'H^2SO^4 le colorant se précipite et teint le coton en bleu pur.

Préparation de dialkylamidooxydiphénylamines et de colorants qui en dérivent, par Léopold Cassella et Cie. — (Br. anglais 7726. — 15 avril 1901. — 10 avril 1902.)

Objet du brevet. — Traitement de ces nouvelles diphénylamines par les sulfures alcalins.

Description. — La p-diméthylamidophényl p-oxy-métatolylamine s'obtient soit en chauffant le chlorhydrate de p-amidocrésol avec la diméthyl p-phénylène diamine, soit en oxydant les deux composés et réduisant l'indophénol.

Chauffée avec les sulfures, cette diphénylamine donne un bleu pour coton.

La p-diméthylamidophényl p-oxy-orthotolylamine donne un bleu pur.

La p-diméthylamido p-oxy-m-chlorodiphénylamine et la diméthylamido p-oxy-diphénylamine m-carbonique, un bleu vert.

Perfectionnements dans la préparation de colorants noirs, par la Badische Anilin und Sodafabrik. — (Br. anglais 11624. — 6 juin 1901. — 17 avril 1902.)

Objet du brevet. — Traitement de l'acide ortho oxy-orthoparadinitrodiphénylamine sulfonique par le soufre et la soude caustique.

Dans le brevet 20942 de 1899, les auteurs ont montré, qu'en chauffant l'acide o hydroxy-o-p-dinitrodiphénylaminesulfonique avec le soufre et les sulfures, on obtient un noir-verdâtre. Si l'on opère cette réaction en présence d'un sel métallique, on arrive à des noirs très solides au lavage.

Perfectionnements dans la préparation de colorants contenant du soufre, par la Badische Anilin und Sodafabrik. — (Br. anglais 14669. — 18 juillet 1901. — 24 avril 1902.)

Objet du brevet. — Préparation d'un vert direct, en chauffant la paranitraniline avec des sulfures alcalins.

Description. — La p-nitraniline chauffée avec les sulfures alcalins n'est pas d'abord transformée en p-phénylènediamine car celle-ci ne donnerait qu'une petite quantité de matière colorante dans ces conditions, et en réalité, on obtient, un vert direct avec de bons rendements.

Préparation d'un colorant bleu au moyen de p-amido p-oxydiphénylamine, par les Farbwerke à Hœchst. — (Br. anglais 14081. — 10 juillet 1901. — 15 mai 1902.)

Objet du brevet. — Chauffage à 100-130° pendant un temps très long de la p-amidoparaoxydiphénylamine avec le soufre et les sulfures.

Description. — *Exemple* : On dissout 1 partie de la base dans 1 partie d'eau et 0,6 partie de soude caustique à 35° Bé et on ajoute cette liqueur à une solution de 5 parties de sulfure de sodium dans 9 parties d'eau. Le tout est mis à bouillir jusqu'à ce que le thermomètre marque 125°C. on ajoute alors 2 parties de soufre, et on chauffe au réfrigérant à reflux pendant 10 heures, ensuite on dilue avec 5 parties d'eau acidifiée avec H^2SO^4. Le précipité verdâtre du leuco-dérivé est lavé et mélangé à 2,3 p. de soude caustique à 35°Bé et l'oxydation effectuée par un courant d'air.

Le colorant teint le coton en bleu indigo très solide.

Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes, par la Fabrique Weiler-ter-Meer, à Nerdingen. — (Br. anglais 11733. — 8 juin 1901. — 7 juin 1902.)

Objet du brevet. — Préparation d'un colorant vert olive, en chauffant la p-amidodinitrodiphénylamine avec les sulfures alcalins, en présence ou non d'un agent de dilution tel que la glycérine à des températures allant de 120 à 180°.

Description. — D'après le brevet allemand 105632 la fusion de la p-amidodinitrodiphénylamine avec les sulfures alcalins donne naissance au même colorant noir que la fusion de la trinitrodiphénylamine.

Les auteurs ont trouvé, au contraire, que la première de ces bases donne dans les conditions indiquées dans le brevet allemand non pas un noir, mais un vert olive. On obtient des bleus et des noirs quand la fusion est effectuée dans des conditions extrêmement différentes.

La trinitrodiphénylamine donne quelques soient les conditions, un gris noir sans valeur ; l'amidodinitrodiphénylamine donne des colorants allant du bleu au noir et au vert suivant la température. Il est bon aussi de maintenir la masse fluide en y ajoutant de la glycérine.

Perfectionnements dans la préparation d'indophénols sulfurés, par la Société pour l'industrie chimique de Bâle. — (Br. anglais 9968. — 30 avril 1902. — 19 juin 1902.)

Objet du brevet. — Modification au brevet principal 5385 de 1900 consistant à extraire les indophénols sulfurés du produit de la réaction des polysulfures, sur les oxydiphénylamines en solution alcoolique.

Exemple. — La solution alcoolique venant de l'exemple I du brevet 5385 est débarassée de son alcool, par distillation et le résidu est mélangé à 10 parties de carbonate de soude, ou de sulfate de soude anhydres. La masse se solidifie, et peut être employée directement à la teinture ; le colorant teint en bleu pur.

Préparation d'indophénols sulfurés, par la Société pour l'industrie chimique de Bâle. — (Br. anglais 9969. — 30 avril 1902. — 19 juin 1902.)

Objet du brevet. — Traitement des indophénols par les polysulfures alcalins à des températures supérieures à 100° en vase clos ou au réfrigérant à reflux.

Exemple. — On prépare une dissolution de 8 parties de soufre dans 40 parties de sulfure de sodium, et on y ajoute 8 parties d'indophénol obtenu au moyen de l'amidodiméthylaniline et le phénol, et on

chauffe au réfrigérant à reflux pendant 6-12 heures à 120°. On maintient la température pendant quelques jours, ou bien on chauffe à 120-130°, la réaction est alors plus rapide. La masse peut-être ou bien séchée, ou le colorant précipité par du sel ou du sulfate de soude et pressé, puis séché. Pendant cette opération il se fait une sulfuration ultérieure, le colorant teint le coton en bleu pur.

Procédé perfectionné pour préparer les colorants sulfurés, par la Fabrique Weiler-ter-Meer, à Nerdingen. — (Br. anglais 15708. — 3 août 1901. — 19 juin 1902.)

Objet du brevet. — Fusion avec le soufre et les sulfures de l'amidodinitrodiphénylamine et oxydation ultérieure du produit en l'exposant à l'air à l'état de fine division.

Description. — Le colorant préparé d'après le brevet 11733 exposé à l'air subit une transformation qui se traduit par une élévation de température pouvant aller jusqu'à l'ignition, en même temps il se dégage de l'ammoniaque et le produit augmente de poids.

Si l'on a soin de remuer le colorant finement pulvérisé, l'oxydation se fera sans élévation de température trop considérable, et au bout de quelques jours le produit aura pris sa forme stable sans avoir rien perdu de ses propriétés tinctoriales.

Perfectionnements dans la préparation de colorants sulfurés, par Kalle et Cie. — (Br. anglais 16592. — 17 août 1902. — 19 juin 1902.)

Objet du brevet. — Condensation de la nitroamidooxydiphénylamine avec 2 molécules de 1.3-dinitro 6-chlorobenzène et fusion du produit avec les alcalis et les sulfures alcalins.

Description. — La dinitrooxydiphénylamine est partiellement réduite à l'état de nitroamidooxydiphénylamine qui existe dans l'alcool dilué et fond à 204-205°. Ce produit est condensé avec deux molécules de dinitrochlorobenzène en solution hydroalcoolique en présence d'un sel ayant une réaction alcaline.

Enfin le produit de condensation est fondu avec le soufre et les sulfures alcalins ce qui fournit un gris bleu pour coton.

Préparation de nouveaux colorants sulfurés, par la Badische Anilin und Sodafabrik. — (Br. anglais 17273. — 28 août 1901. — 3 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Condensation du nitrosophénol avec la dinitrochlorobenzine et traitement du produit obtenu par les sulfures alcalins.

Description. — La condensation s'opère en milieu alcoolique en présence d'un agent, qui retient l'acide chlorhydrique. Le nouveau produit forme des cristaux insolubles dans les acides et les alcalis ; traité par les agents réducteurs, doux comme les sulfures alcalins il est décomposé en p-amidophénol et dinitro phénol ou ses produits de réduction. La fusion avec les sulfures alcalins donne un colorant teignant le coton en vert devenant noir à l'air.

La fusion avec le soufre et les sulfures alcalins du p-amidophénol seul, ou du dinitrophénol seul donne des colorants différents, le mélange des deux donne un colorant qui semble identique.

Préparation de colorants directs, par la Aktiengesellschaft de Berlin. — (Br. anglais 17564. — 2 septembre 1901. — 17 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Préparation d'un bleu sulfuré en chauffant avec le soufre, et un sulfure alcalin en présence de glycérine les indophénols dérivés du phénol et d'une dialkylparaphénylènediamine.

Description. — Modifications dans le procédé du brevet français 303524 et 284387 d'après lesquels il ne se formerait que des colorants sans valeur.

Exemple. — 15 kilogrammes de l'indophénol venant de l'oxydation de la p-amidodiméthylaniline et du phénol, 15 kilogrammes de soufre, 60 kilogrammes de sulfure de sodium et 25 kilogrammes de glycérine sont chauffés à 150° pendant 3 heures. Le liquide vert est dissous dans l'eau et par un courant d'air et on précipite le colorant qui teint le coton en bleu-vert.

Perfectionnements dans la préparation de colorants noirs, par la Badische Anilin und Sodafabrik. — (Ar. anglais 18897. — 21 septembre 1901. — 17 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Fusion de la parahydroxy-orthoparanitrodiphénylamine avec le soufre et les sulfures en présence de sels de cuivre.

Description. — Dans le brevet anglais 25234 de 1897 on a décrit un colorant bleu-noir venant de l'action des sulfures et du soufre sur la paraoxy-o-p-dinitrodiphénylamine :

$$OH-C_6H_4-OH-C_6H_3(AzO^2)-AzO^2$$

On arrive à un colorant différent, si l'on opère en présence de sel de cuivre, il teint le coton en noir intense très solide.

Préparation d'un noir direct sulfuré, par Levinstein et C. Mensching, à Manchester. — (Br. anglais 18912. — 23 septembre 1901. — 24 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Chauffage avec le soufre et les sulfures de l'oxyazobenzène, et de l'acide picramique,

Description. — *Exemple* : On chauffe ensemble 85 kilogrammes de sulfure de sodium, 18,4 de soufre et 50 litres d'eau, puis on ajoute lentement un mélange de 22,9 kil. d'acide picrique, 9,2 kil. d'oxyazobenzène et 4,5 kil. de zinc en poudre.

L'ébullition est maintenue jusqu'à ce que la formation du colorant soit complète et le colorant est précipité par un courant d'air. Il teint le coton en noir ayant un reflet rougeâtre de campêche.

DIVERS

Perfectionnements dans l'oxydation des amines aromatiques, par Henri Raymond VIDAL. — (Br. anglais 573. — 8 janvier 1902. — 25 juin 1902.)

Objet du brevet. — Préparation de paraamidophénols dérivés du benzène ou de la naphtaline en faisant agir les oxydants sur les solutions sulfuriques des amines à position para libres.

Description. — On prépare une pâte de 2 parties de sulfate d'aniline et 3 parties d'acide sulfurique et on y verse en agitant du bichromate pulvérisé jusqu'à coloration bleue intense. La masse devient fluide et s'échauffe, à ce moment l'aniline est convertie en amidophénol qui cristallise à l'état de sulfate en refroidissant. On peut aussi remplacer l'oxydant par le courant électrique.

Préparation de nouvelles matières colorantes et de produits intermédiaires, par les FARBENFABRIKEN BAYER et Cie. — (Br. anglais 17807. — 5 septembre 1901. — 17 juillet 1902.)

Objet du brevet. -- Condensation de la (naphtapurpurine) trioxynaphtaquinone 1.2.4 avec les amines primaires.

Exemple. — On prépare un mélange de 10 parties da naphtopurpurine et 100 parties d'aniline et on chauffe à 120-130° jusqu'à ce que la couleur de la fonte soit devenue violet rouge. Le nouveau produit est essoré et purifié par recristallisation dans l'aniline ou la pyridine. Il constitue probablement la monoanilide naphtopurpurine.

Ces produits de condensation sont ensuite sulfonés et fournissent des colorants teignant la laine chromée.

Perfectionnements dans la préparation de nouveaux colorants basiques, par les FARBENFABRIKEN BAYER et Cie. — (Br. anglais 16417. — 15 août 1901. — 3 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Condensation des paradiamidobenzophénones alkylées ou non avec les dérivés alkylés de l'α-méthylindol.

Description. — Dans un brevet précédent on a revendiqué la condensation des paraamidobenzophénones alkylées ou non avec l'α-méthyl ou α-phénylindol.

Les auteurs ont trouvé qu'on peut remplacer ces dérivés par les produits substitués de l'α-méthylindol dans le groupe imide. On peut aussi employer les benzhydrols et les condenser avec les alkylméthylindols et oxyder le produit.

Exemple. — 2,1 p. de p-diamidobenzophénone et 1,6 p. de Pr-1-n-éthyl-2-méthylindol sont dissous dans 15 parties d'alcool acidulé par 5 parties d'HCl concentré et on chauffe pendant 3 heures au bain marie. On distille ensuite la 1/2 de l'alcool et on verse le résidu dans l'eau glacée, l'acide chlorhydrique est neutralisé par l'acétate de soude et le colorant par le sel. Il teint le coton tanné, la laine et la soie en rouge brillant.

CH
||
CCH^3
Az
|
C^2H^5

En remplaçant la p-diamidobenzophénone par la diméthyldiamidothiobenzophénone ou l'auramine G on a des violets rouges et avec la tétralkyldiamidobenzophénone des violets.

Perfectionnements dans la préparation de colorants rouges, par Mathieu VILLE, à Montpellier. — (Br. anglais 197 et sous la convention internationale. — 14 mars 1901. — 24 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Traitement d'un dialkylmétaamidophénol par le chloral et un oxydant.

Description. — Ces colorants qui ont reçu le nom d' « Urbines » se forment d'après l'équation

$$CCl^3CH(OH)^2 + 3(C^6H^4OHAzR^2) + O = H^2O + CH^2O^2 + 3HCl + C\begin{cases} C^6H^3OHAzR^2 \\ C^6H^3OHAzR^2 \\ C^6H^3 - AzR^2 \end{cases}$$

(avec pont O entre C et C^6H^3)

On chauffe à 100° pendant 4 heures.

1 partie de diéthylmétaamidophénol, 1,5 p. d'arséniate de soude, 1,5 d'acétate de soude, 3 parties d'acide acétique glacial. 0,5 p. de chloral hydraté.

On neutralise par le carbonate de soude et la solution saturée de sel précipite la matière colorante qui est purifiée par recristallisation dans l'eau.

Elle teint la laine et la soie en rouge.

C. — BREVETS AMÉRICAINS

Analysés par M. JANDRIER

Matière colorante disazoïque. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. américain 692676. — 7 décembre 1901. — 4 février 1902.)

Cette matière colorante est obtenue en combinant à 2 molécules de β-naphtol 1 molécule du dérivé tétrazoïque de l'acide diamidoparahydroxybenzylsulfonique. Elle donne sur laine des teintes variant du violet au brun violet qui, sous l'action du bichromate de potasse, deviennent bleu noir. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleu violet, par addition d'eau, cette coloration passe au rouge vin.

Matière colorante sulfonée bleue. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. américain 692762. — 29 novembre 1901. — 4 février 1902.)

On fond avec de la potasse caustique un dérivé de la β-amidoanthraquinone, tout en conservant un groupe sulfonique dans la molécule. Dans l'acide sulfurique (à 96 °/₀ H^2SO^4), cette matière colorante se dissout avec une coloration vert olive et dans l'acide sulfurique fumant à 23 °/₀ d'anhydride, avec une coloration brun rouge. Sous sa forme réduite, elle teint directement le coton en bleu, oxydée elle teint la laine en vert bleu.

Matière colorante sulfurée bleue. L. CASSELLA, à Francfort-s/M. — (Br. américain 693632. — 5 janvier 1901. — 18 février 1902.)

Cette matière colorante est obtenue en chauffant avec du soufre et des sulfures alcalins une paradialkylamidoparaoxydiphénylamine, traitant par l'eau la masse fondue, précipitant au moyen des acides, redissolvant le précipité dans des acides minéraux étendus, filtrant et oxydant la solution pure du leuco-dérivé ainsi obtenue.

La matière colorante obtenue au moyen de la base ainsi formée a pour constitution :

$$(Alk)^2Az - C^6H^4 - AzH - C^6H^4 - OH$$

Elle se présente à l'état sec sous la forme d'une poudre bleue, à reflets métalliques, se dissolvant dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleue ; facilement soluble dans les solutions renfermant des alcalis caustiques avec des sulfures alcalins. De ses solutions elle teint le coton non mordancé en bleu résistant bien aux acides, à la lumière, au lavage et au chlore.

Matière colorante sulfurée bleue et procédé d'obtention. L. CASSELLA, à Francfort-s/M. — (Br. américain 693633. — 24 août 1901. — 18 février 1902.)

Cette matière colorante, identique à celle faisant l'objet du brevet précédent, est obtenue en traitant la solution aqueuse provenant du lessivage de la masse fondue par des chlorures de métaux donnant des sulfures solubles. Le chlorure de calcium, par exemple. Le précipité formé est redissous au moyen d'une solution de sulfure de sodium et on précipite la matière colorante par le sel marin.

Procédé d'obtention de dérivés des alkylrhodamines. FARBWERKE, autrefois MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Höchst-s/M. — (Br. américain 694149. — 10 décembre 1901. — 25 février 1902.)

Ce procédé consiste à condenser les acides alkylamidooxybenzoylbenzoïques avec des acidylmétamidophénols. L'acide diéthylamidoxybenzoylbenzoïque et la métaoxyacétanilide fournissent, par condensation, une diéthylrhodamine acidylée assymétrique, difficilement soluble dans l'eau et les acides étendus, insoluble dans l'éther, mais facilement soluble dans l'alcool chaud, la solution alcoolique rouge possède une fluorescence vert jaune.

Elle teint le calicot mordancé en jaune brillant.

Procédé d'obtention d'une matière colorante noire verdâtre. CHEMISCHE FABRIK BRUGG, à Brugg (Suisse). — (Br. américain 698220. — 6 septembre 1901. — 22 avril 1902.)

Ce procédé consiste à chauffer avec des agents sulfurants un acide parasulfonique du toluène.

La matière colorante obtenue donne, sur coton non mordancé en bain renfermant du sulfure de sodium, du carbonate de sodium et du sel, des teintes noir verdâtre résistant bien à la lumière.

Procédé pour la préparation de l'indigo au moyen de l'indol. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. américain 698328. — 24 septembre 1901. — 22 avril 1902.)

On traite l'indol par un dérivé monosulfoné d'un peracide.

Matière colorante verte sulfurée. ANILINE COLOR et EXTRACT WORKS, autrefois J. R. GEIGY, à Bâle. — (Br. américain 698555. — 5 février. — 22 avril 1902.)

Cette matière colorante est obtenue en chauffant avec des polysulfures alcalins et des sels de cuivre l'acide sulfoné de la diméthylparaamidoparaoxydiphénylamine obtenu en traitant par les sulfites la diméthylparaamidophénylquinonimide. Cette matière colorante est soluble dans l'eau avec une coloration violette, à peine soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther et le benzène. De la solution aqueuse, les acides précipitent des flocons bruns, insolubles dans l'ammoniaque, et les carbonates alcalins solubles dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration brun noirâtre, passant lentement au violacé. Elle teint en vert le coton non mordancé.

Production de réserves dans la teinture à l'indigo. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. américain 699033. — 12 décembre 1901. — 22 avril 1902).

Ce procédé consiste à imprimer des réserves sur l'étoffe à teindre en se servant d'un mélange formé

d'un épaississant de glycérine et de peroxyde de plomb, on sèche, teint à l'indigo et passe ensuite dans un bain renfermant de l'acide chlorhydrique.

Matière colorante noire sulfurée. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 695835. — 23 décembre 1901. — 18 mars 1902.)

Cette matière colorante est obtenue en chauffant avec du soufre et un sulfure alcalin la diparahydroxydiphényltrinitrométaphénylènediamine. Elle est soluble dans l'eau, sa solution aqueuse verdâtre devient plus bleue par addition de sulfure alcalin, elle donne une couleur vert sale avec l'acide sulfurique concentré. Sur coton, elle donne directement des teintes noir verdâtre, qui deviennent bleutées par traitement en peroxyde d'hydrogène ammoniacal.

Matière colorante sulfurée. Kalle et Cie, à Biebrich. — (Br. américain 695533. — 8 janvier 1902. — 18 mars 1902.)

Cette matière colorante est obtenue en chauffant avec du soufre et du sulfure de sodium, le produit de condensation de la nitroamidoparaoxydiphénylamine avec le sulfure de carbone. Ce produit possède les caractères du thiocarbamide et dérive de l'orthoparadinitroparaoxydiphénylamine.

La solution aqueuse de la matière colorante est verdâtre, elle tourne au bleu par addition du sulfure alcalin. Elle teint le coton non mordancé en vert grisâtre, passant au vert bleuâtre par traitement au peroxyde d'hydrogène et à l'acide stannique.

Matière colorante sulfurée. Kalle et Cie, à Biebrich. — (Br. américain 695534. — 8 janvier. — 18 février 1902.)

Cette matière colorante est obtenue en dissolvant dans l'eau le produit brut de la fusion de la thiocarbamide décrite dans le brevet précédent avec le soufre et le sulfure de sodium, puis faisant passer un courant d'air dans la solution et ajoutant du sel jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus de matière colorante.

Procédé de préparation de l'indigo. J. R. Geigy, à Bâle — (Br. américain 697545. — 23 août 1901. 15 avril 1902.)

Ce procédé consiste à traiter l'alpha-thio-isatine, obtenue en faisant réagir l'hydrogène sulfuré sur une solution acide d'alpha-isatineanilide, par l'hydrogène sulfuré dans une solution alcaline appropriée.

Procédé d'obtention de matières colorantes rouges pour coton. Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 697765. — 3 août 1901. — 15 avril 1902.)

Lorsqu'on combine avec des dérivés diazoïques les thiourées assymétriques obtenues par l'action d'essences de moutarde aromatiques sur l'acide 2-5-7-amidonaphtolsulfonique, on obtient des matières colorantes présentant la formule générale :

$$\begin{array}{l} SO^3H - C_{10}H_4 - AzH - CS - AzH - X \\ YAz = Az - \quad | \\ \qquad\quad OH \end{array}$$

dans laquelle Y représente le radical d'un diazoïque et X le radical d'une amine de la série du benzène. Ces matières colorantes sont solubles dans l'eau et teignent directement le coton en rouge résistant aux acides.

Si on emploie la diazoparaamidoacétanilide, on obtient, avec les thiourées ci-dessus mentionnées, des matières colorantes se présentant sous la forme de poudres brun rouge à reflets métalliques, se dissolvant dans l'eau avec une coloration rouge, tournant au jaune sous l'action des alcalis et au bleu rouge sous l'action des acides minéraux. Elles sont peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther de pétrole, solubles dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleu rouge et donnent directement sur coton des teintes résistant aux acides.

Procédé d'obtention d'aldéhydes et d'acides aromatiques. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 698355. — 16 mars 1901. — 22 avril 1902.)

On obtient de l'orthonitrobenzaldéhyde et de l'acide orthonitrobenzoïque en traitant l'orthonitrotoluène par le peroxyde de nickel, le chlorure de nickel et l'hypochlorite de sodium ou tout autre agent d'oxydation.

Procédé de préparation d'une matière colorante orangée. Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 695238. — 21 décembre 1900. — 11 mars 1902.)

Cette matière colorante résulte de la combinaison du diazo dérivé de l'acide 6-nitro-2-amidophénol-4-sulfonique avec l'acide parasulfo-1-phényl-5-pyrazolone-3-carboxylique. Elle a pour constitution :

$$\begin{array}{l} SO^3Na - C_6H_4 - Az \\ Az \diagup \quad \diagdown CO \\ \| \qquad\quad | \\ C \; - \; CH - Az = Az - C_6H_2(OH)(AzO^2) - SO^3Na \\ | \\ COONa \end{array}$$

Elle se présente sous la forme d'une poudre cristalline jaune orangé, facilement soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, l'éther, le benzène et le pétrole, soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration jaune clair. Elle teint la laine en bain acide et peut donner une laque chromée jaune orangé.

Chloroanisidine. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — Br. américain 695812. — 23 décembre 1901. — 18 mars 1902.)

La composition de cette nouvelle substance correspond à la formule C^7H^8OAzCl, elle fond à 83°, son sulfate fond vers 170° et son dérivé acétylé vers 103°. Diazotée, elle se combine au β-naphtol pour former une substance rouge insoluble dans l'eau et donnant, avec l'acide sulfurique concentré, une couleur violet rouge.

Procédé de préparation de matières colorantes de la série des phtaléines. Produits chimiques de Bale, à Bâle. — (Br. américain 695441. — 17 décembre 1901. — 18 mars 1902.)

Ces matières colorantes sont obtenues en chauffant au-dessus de 100° dans un mélange d'acides sulfurique et méthylsulfurique 1 molécule d'un éther alkylé d'un acide dialkylamidooxybenzoylbenzoïque avec 1 molécule d'orthoamidoparacrésol.

Matière colorante azoïque rouge. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 695811. — 23 décembre 1901. — 18 mars 1902.)

Cette matière colorante résulte de la combinaison du diazo dérivé de l'acide 2-amido-1-naphtylméthanesulfonique au β-naphtol. En bain acide, elle teint la laine en rouge. Elle donne une couleur bleu violet avec l'acide sulfurique concentré.

Indigo en pâte. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 692720. — 15 juin 1900. — 4 février 1902.)

Cette pâte, qui est liquide lorsqu'elle contient de 20 à 40 °/₀ d'indigo et ne laisse pas déposer d'indigo, est constituée par de l'eau, de l'indigo et une gomme.

Procédé de teinture au moyen des couleurs sulfurées. L. Cassella et C°, à Francfort-s/M. — (Br. américain 693653. — 4 mai 1891. — 18 février 1902.)

Le coton teint au moyen de couleurs sulfurées est soumis à l'action de solutions acides renfermant des acétates.

Matière colorante disazoïque pour laine. Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 693670. — 29 novembre 1901. — 18 février 1902.)

Cette matière colorante résulte de la combinaison du dérivé tétrazoïque de l'acide orthoparadiamidophénolorthosulfonique du β-naphtol. Elle est difficilement soluble dans l'eau en fournissant une solution bleue. Elle donne sur laine des teintes brunes, qui deviennent noires par traitement au bichromate.

Nouvelle couleur au ferrochrome. A. Haagen, à Cologne. — (Br. américain 693703. — 11 mai 1901. — 18 février 1902.)

Cette couleur est un sel double de fer et de chrome obtenu en faisant réagir un sel acide de chrome sur un dérivé en fer et un alcali. Elle est jaune de chrome brillant et renferme un fort pourcentage de chrome et de potassium.

Matière colorante sulfurée bleue. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain nouveau 11973. — 1er février. — 4 mars 1902.)

Cette matière colorante est obtenue en traitant l'acide diméthylamidoindophénolthiosulfonique par le soufre et le sulfure de sodium. Elle est à peu près insoluble dans l'eau, dans l'acide chlorhydrique et dans les solutions faibles de carbonate de soude ; par réduction, elle fournit un leucodérivé qui peut être précipité par l'acide chlorhydrique de sa solution dans le sulfure de sodium.

Matière colorante rouge. Jules Ville, à Montpellier. — (Br. américain 701427. — 3 octobre 1901. — 3 juin 1902.)

Cette matière colorante est obtenue en chauffant un métaminophénoldialkylé en liqueur acétique avec un agent d'oxydation, de l'acétate de sodium et du chloral. Elle se présente sous la forme de cristaux iridescents bleus, légèrement solubles dans l'eau froide, plus solubles à chaud en donnant une solution orangé jaune fluorescente.

Matière colorante violacée brune. Léopold Cassella et Cie, Francfort-s/M. — (Br. américain 731435. — 13 janvier. — 3 juin 1902.)

Cette matière colorante est obtenue en chauffant avec du soufre et des sulfures alcalins l'oxyazophénazine de la formule :

Az X
AzH^2 Az OH

Dans laquelle X représente de l'hydrogène, du chlore, un groupe sulfonique ou un groupe carboxylique.

Cette matière colorante se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration violet noir, l'eau la précipite de cette solution. En présence de sulfures alcalins elle se dissout facilement dans l'eau et donne, sur coton, des teintes brun violacé, résistant bien à la lumière, aux lavages, aux alcalis et aux acides.

Matière colorante sulfurée noire. Levinstein Lim., à Manchester. — (Br. américain 702369. — 5 octobre 1901. — 10 juin 1902.)

Cette matière colorante est obtenue en chauffant, en maintenant les conditions de dilution nécessaires, des nitrophénols et de l'oxyazobenzène avec du soufre et des sulfures alcalins. Elle est insoluble dans l'eau et dans l'alcool, soluble dans les sulfures alcalins en donnant des solutions noir verdâtre ; soluble dans l'acide sulfurique concentré, mais précipitée de cette solution par addition d'eau.

Elle donne, sur coton non mordancé, des teintes variant du rouge noir au noir verdâtre.

Appareil pour l'oxydation des matières colorantes sur fibres. A.-N. Dubois, à Philadelphie. — (Br. américain 701860. — 12 mars 1900. — 10 juin 1902.)

Matière colorante. M. Lange et Tadensz Emilewicz, à Amsterdam. — (Br. américain 702445. — 11 décembre 1900. — 17 juin 1902.)

Cette matière colorante est obtenue en condensant le 1-8-dioxynaphtalène avec une substance renfermant un groupement carboxylique et, de telle sorte, que ce groupement soit lié au noyau naphtalénique.

Procédé pour la purification de l'indigo brut. Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Brüning, à Francfort-s/M. — (Br. américain 702730. — 15 octobre 1901. — 17 juin 1902.)

L'indigo brut est traité par des bases pyridiques.

Matière colorante bleue. Léopold Cassella et C°, à Francfort-s/M. — (Br. américain 703105. — 14 janvier. — 24 juin 1902.)

Cette matière colorante est obtenue en combinant le p-diazonitro-o-chlorobenzène avec l'acide 1 8-dioxynaphtalène-3-6-disulfonique, réduisant le groupe nitro et traitant le produit de la réaction par des agents alkylants.

Cette matière colorante est facilement soluble dans l'eau avec une coloration qui passe au rouge vineux par addition d'alcalis.

De sa solution aqueuse, les acides minéraux précipitent des flocons rouges. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge violacé et teint la laine en bleu solide.

Procédé de préparation des leucogallocyanines. Durand et Huguenin, à Bâle. — (Br. américain 704331.)

Ces leucogallocyanines sont obtennes au moyen de gallocyanines dérivées d'acides nitrosoalcoylbenzylanilinesulfoniques. Ces leucogallocyanines sulfonées sont solubles dans l'eau chaude avec une coloration jaune vert, dans l'acétate de sodium avec une coloration bleu pâle et dans l'acide sulfurique avec une coloration rouge tournant en bleu sous l'action d'une petite quantité d'un agent oxydant.

Matières colorantes anthraquinoniques bleues. Farbwerke, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 704798. — 27 janvier. — 15 juillet 1902.)

Ces matières colorantes sont obtenues en traitant les tétraamidoanthraquinones déjà décrites par la formaldéhyde et l'acide sulfureux. Ce sont des poudres bleu foncé se dissolvant en bleu dans l'acide sulfurique et en vert bleu dans l'eau, cette dernière coloration n'est altérée ni par les acides, ni par les alcalis. Elles teignent la laine en bleu vert.

Préparation d'indigo bromé. Farbwerke, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 706921. — 27 mai. — 12 août 1902.)

Sur l'indigo bleu on fait réagir la quantité de brome nécessaire à la production de dérivé substitué, dérivé que l'on oxyde ensuite.

Préparation d'une matière colorante sulfurée noire. J. Levinstein et Carl Mensching, à Manchester. — (Br. américain 706969. — 22 mai. — 12 août 1902.)

On chauffe avec du soufre et un sulfure alcalin un mélange équimoléculaire d'un dérivé nitré du phénoldisazobenzène et de paraoxydinitrodiphénylamine. La matière colorante obtenue est insoluble dans l'alcool et dans l'acide sulfurique concentré ; elle se dissout dans les alcalis caustiques et plus facilement dans les sulfures alcalins avec des colorations bleu verdâtre. Elle donne, sur coton non mordancé, des teintes noires intenses.

Matières colorantes anthracéniques. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 707373. — 2 juillet 1901. — 19 août 1902.)

Ces matières colorantes sont obtenues en condensant les dérivés halogénés des amidoanthraquinones avec les acides sulfoniques des amines primaires et sulfonant le produit de condensation pour augmenter la solubilité dans l'eau si on le désire.

Ces matières colorantes se dissolvent dans l'eau avec des colorations qui varient du bleu vert au violet, dans l'acide sulfurique concentré elles se dissolvent avec des colorations variant du rougeâtre au bleu violacé.

Matières colorantes anthracéniques. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 707374. — 2 juillet 1901. — 19 août 1902.)

Ces matières colorantes sont obtenues en condensant les acides sulfonés des amines primaires avec des nitroanthraquinones.

Elles se dissolvent dans l'eau en donnant des colorations variant du brun rouge au bleu violacé et dans l'acide acétique glacial avec des colorations rouges ou oranges. Avec l'acide sulfurique concentré elles donnent des colorations variant du jaune brun au violet.

Procédé de préparation d'une nouvelle matière colorante au moyen d'un extrait de bois de teinture. Roberto Lepetit et E. Tagliani, à Susa. — (Br. américain 704843. — 18 juillet 1896. — 15 juillet 1902.)

L'extrait de bois de teinture est traité sous pression et à une température de 110 à 150° centigrade par le bisulfite de sodium.

Procédé de préparation d'indoxyle, etc. Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 704804. — 4 septembre 1901. — 15 juillet 1902.)

Ce procédé consiste à faire réagir à haute température le sodium amide sur la phénylglycinephénylglycide ou un de ses homologues.

Matière colorante dérivée du triphénylméthane. C.-F. Böhringer et Söhne, à Mannheim. — (Br. américain 707813. — 22 décembre 1900. — 26 août 1902.)

On chauffe un acide amidophényltartronique avec une base aromatique en présence d'acide chlorhydrique, d'un dérivé nitré et d'un sel ferreux.

Le diméthyldiéthyldibenzyltriamidotriphénylcarbinol n'a pas été obtenu à l'état cristallisé, au contact de l'air il devient résineux, il est insoluble dans l'eau mais soluble dans l'alcool, traité par l'acide sulfurique légèrement fumant à la température du bain-marie il fournit une matière colorante violette.

Matières colorantes bleues. L. Durand et Huguenin, à Bâle. — (Br. américain 707832. — 27 février. — 26 août 1902.)

Ces nouvelles matières colorantes sont obtenues en traitant par l'acide sulfureux une gallocyanine sulfonée dérivée d'un acide nitrosoalkylbenzylanilinesulfonique. Elles se dissolvent dans l'acétate de sodium et donnent, avec l'acide sulfurique concentré, une solution rougeâtre tournant au bleu sous l'action d'un agent oxydant. Elles teignent en bleu les fibres mordancées en chrome.

Matières colorantes bleues. L. Durand et Huguenin, à Bâle. — (Br. américain 707833. — 27 février. — 26 août 1902.)

Ces matières colorantes résultent de la condensation d'une gallocyanine sulfonée avec un phénol. Celle qui est obtenue par condensation de la résorcine avec un acide nitrosoalkylbenzylanilinesulfonique est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'acétate de sodium et les alcalis, et teint en bleu pour les fibres mordancées au chrome.

Matière colorante azoïque brun violet. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 710059. — 1er juillet. — 30 septembre 1902.)

Cette matière colorante résulte de la combinaison du β-naphtol avec le diazo de l'acide chloro-2-naphtylamine-5-sulfonique. Elle teint la laine en brun violet, cette teinte passe au noir bleu par traitement au bichromate et au violet par le sulfite de cuivre. Réduite par l'étain et l'acide chlorhydrique elle fournit le 1-2-amidonaphtol et un acide amidonaphtolmonosulfonique. L'acide libre de cette matière colorante se dissout dans l'eau avec une coloration vineuse, et en violet dans l'acide sulfurique concentré. Le sel de soude est soluble dans l'eau avec une coloration bleue tournant en violet par addition de soude caustique.

Traitement de la cuve indigotique. Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning à Hœchst. — (Br. américain 710800. — 19 mai 1900. — 7 octobre 1902.)

A la cuve à l'hydrosulfite on ajoute des substances protéiques et on neutralise ensuite avec des substances acides.

Matière colorante sulfurée bleue. Farbwerke vormals Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst s/M. — (Br. américain 710766. — 21 janvier. — 7 octobre 1902.)

Cette matière colorante dérive de la paraamidoparaoxydiphénylamine, elle est obtenue en chauffant cette amine pendant très longtemps à 100-130° C avec du soufre et du sulfure de sodium. Elle fournit en bain d'hydrosulfite ou de sulfure alcalin des teintes bleu indigo qui, après traitement aux sels de cuivre, deviennent absolument solides.

Imitation de la teinture au campêche. L. Cassella et Cᵒ, à Francfort-s/M. — (Br. américain 711953. — 5 janvier 1901. — 28 octobre 1902.)

Sur la laine ou les demi-laines on imite la teinture au campêche en fixant simultanément sur la fibre des matières colorantes azoïques noires du naphtalène et des laques métalliques de l'acide tanique.

Procédé de préparation de polyamidoanthraquinones sulfonées. Meister, Lucius et Brüning, à Höchst-s/M. — (Br. américain 711310. — 20 juin 1901. — 14 octobre 1902.)

Les dérivés acylés des diamidoanthraquinones sont traités par 2 molécules d'acide nitrique, puis le groupe acylique est éliminé par saponification, la dinitrodiamidoanthraquinone réduite par les sulfures alcalins et enfin le dérivé tétramidé obtenu transformé en matière colorante par des agents sulfonants. Les sels alcalins de ces acides sulfoniques sont des poudres bleu foncé, solubles dans l'eau avec une coloration bleue pure tournant au rouge par addition d'acide chlorhydrique concentré, tandis que l'acide sulfonique est précipité. Sur laine non mordancée ces matières colorantes donnent des teintes bleues très égales et très solides à la lumière.

Procédé de préparation d'une matière colorante sulfurée noir bleu. Schœllkopf, Hartfort et Hanna, à Buffalo (N.-Y.). — (Br. américain 711038 — 25 février. — 14 octobre 1902.)

Cette matière colorante est obtenue en chauffant avec du soufre et du sulfure alcalin l'acide dinitrosalicylique. Elle se dissout dans la soude caustique ou le sulfure de sodium avec une coloration bleu vert et en bain de sulfure alcalin teint en noir le coton non mordancé.

Matières colorantes sulfurées brunes. Fabrique de produits chimiques, autrefois Sandoz, à Bâle. — (Br. américain 712176. — 23 mai. — 28 octobre 1902.)

Ces matières colorantes sont obtenues en chauffant à une température élevée un des dérivés de la β-oxynaphtoquinonealphylimide avec des polysulfures alcalins. Ce sont des poudres brunes solubles dans l'eau avec une coloration brune que les alcalis n'altèrent pas. Elles sont insolubles dans le benzène et le toluène, légèrement solubles dans l'alcool bouillant. En bain salé renfermant des sulfures alcalins, elles teignent en brun le coton non mordancé.

Procédé de préparation d'acides polyamidoanthraquinonesulfoniques. Meister, Lucius et Brüning. — (Hœchst-s/M. — (Br. américain 713432. — 21 août. — 11 novembre 1902.)

Ces nouvelles matières colorantes ont au moins deux groupes amido dans la position 1-4. Celle qui

est obtenue en chauffant avec des sulfites alcalins la dinitrodiamidoanthraquinone se dissout en bleu pur dans l'eau, de cette solution l'acide libre peut être précipité par l'acide chlorhydrique concentré qui fait d'abord passer en rouge la solution bleue. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est presque incolore, par addition d'eau elle passe au violet, puis au rouge avec séparation de l'acide sulfonique. Elle peut être réduite par la poudre de zinc et au contact de l'air elle se réoxyde. En bain acide elle donne sur la laine non mordancée des teintes bleu pur très solides à la lumière.

Matière colorante disazoïque rouge. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 713507. — 13 août 1901. — 11 novembre 1902.)

Cette matière colorante est obtenue en combinant avec 1 molécule d'acide 1-naphtol-3-6-disulfonique la substance intermédiaire obtenue en traitant 1 molécule de tétrazodiphényle avec 1 molécule d'acide salicylique.

Elle est soluble dans l'eau avec une coloration bleu rouge ; cette solution traitée par l'acide chlorhydrique fournit une pâte brun rouge ; traitée par la poudre de zinc et l'ammoniaque elle se transforme en benzidine, acide paraamidosalicylique et en acide 2-amido-1-naphtol-3-6-disulfonique.

Dérivé substitué de l'indoxyle. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 713437. — 8 octobre 1901. — 11 novembre 1902.)

Une solution acide d'indoxyle rendue acide par addition d'acide chlorhydrique est traitée par le brome, il se forme un dérivé bromé qui, chauffé avec de la pyridine, fournit de l'indigo.

Matières colorantes dérivées de la série acridique. Farbwerke, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 712421. — 4 avril. — 28 octobre 1902.)

On traite par le chlorure de benzyle les matières colorantes de la série acridique possédant la formule générale :

dans laquelle X représente soit de l'hydrogène, soit un radical alkylique.

Les nouvelles matières colorantes ainsi obtenues ont pour formule ;

Elles se présentent sous la forme de poudres dont la couleur varie du jaune orange au brun rouge, solubles dans l'eau chaude, difficilement solubles dans l'alcool avec fluorescence verte, insolubles dans l'éther et le benzène.

Elles donnent des teintes très claires, résistant très bien, comme toutes les matières colorantes de cette série, à l'ammoniaque et au carbonate de soude.

Matière colorante sulfurée jaune. L. Cassella, à Francfort-s/M. — (Br. américain 712747. — 14 juillet. — 4 novembre 1902.)

Cette matière colorante est obtenue en chauffant la métatoluylènediamine avec du soufre à une température inférieure à 220° C., puis en chauffant de nouveau avec des alcalis ou des sulfures alcalins la masse insoluble primitivement formée.

La matière colorante est soluble dans l'eau en présence d'alcalis ou de sulfures alcalins, elle est à peu près insoluble dans l'acide sulfurique concentré et teint en jaune solide le coton non mordancé.

Nouvelle base susceptible d'être transformée en matières colorantes. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 713447.)

Cette base est obtenue en réduisant le dinitrodiméthoxydiphénylméthane, elle est soluble dans l'alcool, le benzène et le chloroforme, mais insoluble dans l'eau, elle fond à 107° C. Avec l'acide nitreux elle forme un dérivé tétrazoïque qui se combine au β-naphtol pour donner une matière colorante rouge.

Procédé de préparation d'indigo artificiel et de produits intermédiaires. Chemische Fabrik von. Heyden, à Radebeul, près Dresde. — (Br. américain 714042. — 21 décembre 1901. — 18 novembre 1902.)

Les éthers dialkylés des acides phénylglycineorthocarboxyliques sont nitrosés, puis traités par des alcalis en présence de réducteurs, ils sont ainsi transformés en éthers de l'acide indoxylique qu'on transforme en matières colorantes par oxydation en présence d'alcalis.

Procédé de préparation de l'indoxyle. Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 714000. — 26 février. — 18 novembre 1902.)

On fait agir des substances susceptibles de décomposer l'eau à la température ordinaire sur des composés aromatiques contenant le groupement :

$$C^6H^5 — Az — CH^2 — CO — H^1$$

Matière colorante sulfurée brune. L. Cassella et C°, Francfort-s/M. — (Br. américain 714542. — 4 juillet. — 25 novembre 1902.)

La métatoluylènediamine est chauffée avec du soufre à une température supérieure à 220° jusqu'à ce que le mélange soit parfaitement insoluble, on transforme ensuite en matière colorante en chauffant la masse avec des substances alcalines, en présence de sulfures alcalins. La matière colorante est soluble dans l'eau avec une coloration brun orangé, de cette solution les acides précipitent une substance brune presque insoluble dans l'acide sulfurique concentré.

Procédé de préparation d'un indigo substitué. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 715074. — 8 octobre 1901. — 2 décembre 1902.)

Ce procédé consiste à condenser un dérivé halogéné de l'indoxyle avec un corps indoxylique, par exemple, l'indoxyle bromé avec lui-même. Le dérivé obtenu est une substance bleue, elle renferme du brome, se dissout à froid dans l'aniline en formant une solution vert bleu ou bleue et dans le sulfure de carbone avec des colorations variant du bleu au vert.

Matière colorante disazoïque. Badische anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 716242. — 23 décembre 1901. — 16 décembre 1902.)

Cette matière colorante est obtenue en traitant successivement l'acide salicylique par le chlore, l'acide nitrique, le bisulfite de sodium et l'acide nitreux, puis en combinant l'acide orthodiazoparachlorosalicylique avec l'acide α-naphtylaminemonosulfonique de Clèves, traitant par l'acide nitreux le produit qui résulte de cette combinaison et combinant un nouveau diazo avec le β-naphtol.

Cette matière colorante donne, sur laine, des teintes qui peuvent être transformées en noir intense par traitement au bichromate. Elle est soluble dans l'eau avec une coloration rouge violacé qui ne change pas par addition d'une petite quantité de carbonate de soude. Elle se dissout avec une coloration bleue dans la soude caustique et avec une coloration bleu foncé dans l'acide sulfurique concentré.

Matière colorante de la série acridique. Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. américain 716264. — 17 septembre. — 16 décembre 1902.)

Cette matière colorante est obtenue en fondant, en présence d'un agent de condensation, une métadiamine avec de l'anhydride phtalique. Celle qui est obtenue au moyen de la métatoluylènediamine teint le coton en jaune. Bouillie avec de l'acide chlorhydrique, elle se décompose en métatoluylènediamine et en acide *diamidodiméthylphénylacridinecarboxylique*. Sa solution aqueuse ou alcoolique est jaune avec une fluorescence verte. Sa solution aqueuse devient brun violet par addition de nitrite de sodium et d'acide chlorhydrique.

Matière colorante azoïque. Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. américain 716289. — 28 août 1900. — 16 décembre 1902.)

Cette matière colorante peut être obtenue en combinant en liqueur acide l'aniline diazotée avec l'acide 1-8-amidonaphtol-4-sulfonique, puis combinant le produit obtenu, en liqueur alcaline, avec l'éther sulfureux du 1-8-amidonaphtol. Cette matière colorante traitée à froid par l'acide sulfurique diluée ne donne pas lieu à un dégagement d'acide sulfureux, mais préalablement bouillie avec une solution de carbonate de sodium, elle fournit alors un liquide qui, traité par l'acide sulfurique dilué, dégage de l'acide sulfureux. Elle donne avec l'eau une solution violette où l'addition de carbonate de sodium forme, à froid, un précipité fluorescent qui se redissout à chaud, tandis que la couleur de la solution devient bleue.

Cette matière colorante teint la laine en noir. Cette coloration devient verdâtre sous l'action de l'acétate de cuivre.

Matière colorante de la série acridique. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 716084. — 15 juillet. — 16 décembre 1902.)

Cette matière colorante résulte de la combinaison de la diamidodiméthylacridine, base du jaune d'acridine, avec l'acide formique. C'est une poudre jaune brun, très facilement soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool en donnant des solutions jaunes à fluorescence verte. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration jaune qui passe au rouge brun par addition de glace. Lorsqu'on la chauffe avec de l'acide sulfurique, l'acide formique se sépare. Elle teint en jaune verdâtre la soie et le coton mordancé au tanin.

Matière colorante azoïque. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 700565. — 18 juin 1901. — 20 mai 1902.)

Cette matière colorante est obtenue en traitant l'acide 1-8-3-6-naphtalènediaminedisulfonique par l'acétone et le diazoparanitraniline. Le sel de sodium de la matière colorante obtenue est soluble dans l'eau avec une coloration bleue ; dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration verte. Il teint la laine en bleu. L'addition d'acide chlorhydrique dans sa solution aqueuse produit un précipité bleu. Il n'est pas décomposé lorsqu'on le porte à l'ébullition pendant 10 minutes, soit avec une solution de carbonate de sodium à 1 %, soit avec l'acide sulfurique à 5 %.

Procédé de teinture. Ernesto Lurati, à Linz-Autriche. — (Br. américain 700521. — 11 juillet 1901. — 20 mai 1902.)

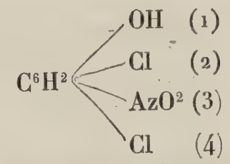
L'étoffe est traitée par un mordant renfermant du naphtol et du ferrocyanure de potassium. On imprime ensuite avec un mélange renfermant une matière colorante azoïque, puis teint à l'indigo et finalement traite par un acide.

Procédé de mordançage des fibres animales. O.-P. Amand, à New-York. — (Br. américain 700284. — 5 mars 1898. — 20 mai 1902.)

Ce procédé consiste à traiter les fibres par une solution d'acide chromique libre à une température telle qu'il n'y ait pas, à proprement parler, oxydation de la fibre. Puis on traite par un réducteur approprié.

Matières colorantes sulfurées noires. Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 701051. — 15 mars 1901. — 27 mai 1902.)

On obtient des matières colorantes sulfurées teignant directement le coton en chauffant des nitrophénols halogénés ou halogénés sulfonés avec du soufre et des sulfures alcalins. En traitant ainsi le dichloronitrophénol



on obtient une poudre noire insoluble dans l'eau et les carbonates alcalins, partiellement soluble dans les alcalis caustiques, mais facilement solubles dans les sulfures alcalins et donnant sur coton des teintes noir vert qui se foncent par un traitement au cuivre.

Procédé d'obtention d'acide indigodiacétique. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 699581. — 23 février 1901. — 6 mai 1902.)

Ce procédé consiste à traiter l'acide anthranilique par 2 molécules d'acide monochloracétique et à faire réagir successivement sur le produit de condensation un alcali caustique, l'eau et l'air.

Le nouvel acide est soluble dans l'eau chaude qui, par refroidissement, dépose des cristaux. Il est soluble dans l'alcool et l'éther, chauffé, il fond et se décompose.

Traitement des étoffes teintes ou imprimées avec des couleurs sulfurées. J.-C. Hebden-Providence R.-I. — (Br. américain 694640. — 20 décembre 1901.)

Les étoffes et tissus teints ou imprimés avec des couleurs sulfurées, par exemple, sont soumis dans un appareil spécial à l'action de la vapeur mélangée d'air [1].

Procédé de réduction électrolytique de dérivés nitrés ou autres. C.-F. Bœhringer et Söhne, à Mannheim. — (Br. américain 700670. — 18 novembre 1899. — 20 mai 1902.)

Ce procédé consiste à introduire le composé nitré ou pouvant donner une amine par réduction dans un bain cathodique alcoolique renfermant de l'acide chlorhydrique et un chlorure stanneux, puis à faire passer un courant électrique en se servant de cathode en étain, en agitant et refroidissant.

Réduction des dérivés azoïques. C.-F. Bœhringer et Söhne, à Mannheim. — (Br. américain 700671. — 24 septembre 1900. — 20 mai 1902.)

On peut, par exemple, dans le compartiment cathodique d'un système électrolytique, introduire un mélange du composé à réduire et de poudre de zinc, puis ajouter de l'eau et de l'acide chlorhydrique et électrolyser,

Réduction de dérivés nitrés. C.-F. Bœhringer et Söhne, à Mannheim. — (Br. américain 700672.)

Ce procédé consiste à introduire le dérivé nitré dans le compartiment cathodique d'une cellule et à électrolyser en se servant d'une amine à la cathode et d'un électrolyte constitué par un sel cuivreux en solution chlorhydrique.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé de réduction au moyen du fer et d'un alcali, par Chemische Fabriken vormals Weiler-ter-Meer, rep. par Faber. — (Br. 314699. — 4 octobre 1901. — 6 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Procédé de réduction des combinaisons nitrées, nitrosées, azoïques, etc., au moyen du fer et d'un alcali.

Description. — *Exemple :* Pour obtenir des azooxyazohydrazodérivés on prend, par exemple, 1 000 kilogrammes de nitrobenzène, 750 kilogrammes de fer, on chauffe à 90° C. et l'on ajoute petit à petit de la lessive de soude concentrée. La température est maintenue à 100-110° C. Lorsqu'on a ajouté 300 kilogrammes de soude on additionne d'une nouvelle quantité de 300 kilogrammes de soude, 750 kilogrammes de fer. Pour 1 000 kilogrammes de nitrobenzène il faut 900 à 1 000 kilogrammes de fer. Pour produire une amine, par exemple, la naphtylamine, on prend 150 kilogrammes de limaille de fer, 50 litres d'eau, 30 kilogrammes de lessive de soude à 40° Bé. On chauffe à 100° C., on ajoute de la nitronaphtaline par petites quantités jusqu'à 100 kilogrammes, puis on sépare la naphtylamine formée.

Perfectionnements apportés à la fabrication des produits d'affûtage et de polissage, par Variot, rep. par Casalonga. — (Br. 314725. — 4 octobre 1901. — 11 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Emploi des scories broyées et pulvérisées que l'on mêle pour fabriquer des toiles ou du papier émeri ou des meules, etc.

Perfectionnements dans la séparation en leurs éléments des mélanges gazeux par la force centrifuge, par Claude, au Perreux (Seine). — (Br. 314732. — 5 octobre 1900. — 11 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à séparer les gaz des mélanges gazeux qui les contiennent par centrifugation combinée avec une forte pression ou une basse température ou les deux et, en particulier, avec une température voisine de la température critique du gaz le plus condensable du mélange et une pression voisine de la pression critique du gaz.

Procédé pour la fabrication de l'acide gallique, par Heinemann, rep. par Nauhardt. — (Br. 314863. — 10 octobre 1901. — 15 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à hydrolyser le tannin par l'acide sulfurique.

Description. — On porte à l'ébullition des extraits de noix de galle renfermant 15 à 20 % de tannin ce qui correspond à une teneur de 17 à 34 % de substance séchée, quantité qu'il ne faut pas dépasser. On additionne de 5 % d'acide sulfurique. On maintient l'ébullition jusqu'à ce que l'hydrolysation soit terminée, c'est-à-dire au bout de 5 heures. On reconnait que la réaction est achevée lorsque la liqueur ne précipite plus par la gélatine.

Procédé pour la préparation du phénylamidoacétonitrile et de ses homologues, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 315269. — 22 octobre 1901. — 18 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir l'aniline ou ses homologues en solution aqueuse ou alcoolique ou hydroalcoolique avec de l'acide prussique en présence du méthanol.

Description. *Exemple :* 9,3 kil. d'aniline, 6,5 kil. d'acide cyanhydrique à 100 %, 7,5 kil. de formol à 40 %, 12 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 30 % sont mélangés. Ou bien on prend 13 kilogrammes de chlorhydrate d'aniline, 7,5 de méthanol et 6,5 d'acide cyanhydrique ; ou encore 9.3 d'aniline, 13,5 d'acide cyanhydrique, 7,5 de formol ; on dissout dans 150 à 200 litres d'eau. Il se sépare bientôt une huile qui cristallise. Fusion 43° C. Le phénylamidoacétonitrile sert à la préparation de l'acide phénylamidoacétique et par suite, des couleurs indigotiques.

Appareil rotatif pour la production de décharges électriques diffuses, par Otto, rep. par Bert. — (Br. 315298. — 24 octobre 1901. — 29 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Dispositif facilitant l'emploi d'électrodes à surface unie pour les appareils à électrodes mobiles destinées à la production de décharges électriques diffuses et consistant à disposer un diélectrique entre les électrodes qui reçoivent un déplacement relatif.

Procédé d'obtention de l'acide lactique, par Jean, à Anderlecht-lès-Bruxelles et Bougard, à Prelon (Belgique), rep. par Freydier, Dubreul et Janicot. — (Br. 315325. — 21 octobre 1901. — 31 janvier 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire fermenter le sérum résiduaire des beurres, fromages, etc., au moyen du ferment lactique pur, le sérum ayant été, par un chauffage à 45° C., en présence d'acide lactique, dépouillé du ferment butyrique.

Description. — Le sérum est mis à fermenter à la température de 38° à 42°. Après addition de fluorure de potassium ; on ajoute 50 grammes de carbonate de calcium par litre de sérum. La fermentation étant terminée on décompose le lactate de calcium dont on sépare les albuminoïdes par le formol à chaud ; on ajoute pour cela, 500 à 600 grammes de formol à 40 % à 1 hectolitre de sérum et 3,100 kil. d'acide sulfurique à 65° Bé pour décomposer le lactate calcique, 9,600 lit. d'acide hydrofluosilicique à

10° Bé pour précipiter les alcalis, 100 grammes de ferrocyanure pour précipiter le fer et 100 grammes de noir animal. On peut ajouter un peu d'alcool pour précipiter plus facilement les hydrofluosilicates alcalins.

Procédé électrolytique de fabrication de la baryte hydratée. Cert. d'add. au brevet pris le 31 juillet 1900, par Brochet et Ranson. — (Br. 302618. — 5 novembre 1901. — 24 février 1902.)

Objet du brevet. — La seule indication intéressante de ce certificat d'addition c'est qu'il se forme du tétrasulfure, du pentasulfure de baryum, du soufre précipité.

Procédé pour la fabrication de l'acide sulfurique très concentré à 66° **Bé**, par Lanner, rep. par Baumann. — (Br. 309806. — 10 avril. — 10 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à utiliser la chaleur des gaz sulfureux sortant des fourneaux de grillage et circulant dans des canaux qui les conduisent à la colonne de Glover ou à la chambre et dans lesquels canaux sont logées des bassines de concentration. Emploi de bassines en fer avec revêtement en tôle de platine ou en tôle d'or, ou en plaques de pierre résistant à l'acide, les bassines à revêtement s'employant soit seules, soit en combinaison avec des bassines en fer sans revêtement.

Nouveau procédé de fabrication de l'aniline des toluidines et autres alcalis analogues. Cert. d'add. au brevet pris le 11 **juillet** 1901, par Sanderens d'Andoque de Sériège et Chefdebien, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 312261. — 24 décembre 1901. — 5 mai 1902.)

Objet du brevet. — Procédé du brevet principal appliqué à la fabrication de la naphtylamine par réduction de l'α-nitronaphtaline.

Procédé de préparation du sulfate d'alumine de grande pureté et en cristaux facilement solubles donnant une solution limpide, par Boch, rep. par De Mestral. — (Br. 315367. — 26 octobre 1901. — 1er février 1902.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but d'obtenir du sulfate d'alumine en cristaux isolés, indépendants, bien blancs et autant que possible exempts de fer.

Description. — On fait bouillir dans le vide, de préférence à 50°-70° C. une solution de sulfate d'alumine jusqu'à formation de cristaux. Si l'on ajoute systématiquement de nouvelles solutions et si l'on continue l'ébullition, les cristaux grossissent d'après le principe de la cristallisation en mouvement. On continue l'opération jusqu'à ce que le vide soit suffisamment rempli. On peut traiter la masse obtenue par turbinage, pression ou succion pour séparer les eaux-mères.

Préparation de nouveaux dérivés de l'anthraquinone contenant de l'azote, par Société anonyme des produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 315416. — 28 octobre 1901. — 4 février 1902.)

Objet du brevet. — La substitution de groupes alcooliques à l'hydrogène des groupes amidogènes des monodi ou polyamidoanthraquinones a pour effet d'accentuer la nuance vers le bleu ou le vert ou d'augmenter la basicité en raison du nombre de substituants alcooliques. Pour obtenir ces dérivés amidés substitués avec l'azote, il suffit : 1° soit de faire agir les amines grasses ou aromatiques sur les bromures, chlorures, etc., des anthraquinones ; 2° soit d'alcoyler les amines primaires anthraquinoniques. On peut exécuter la méthode en faisant agir les amines sur les diverses anthraquinones en présence d'un dissolvant, tel que l'alcool, la pyridine, l'eau, etc. L'opération a lieu à la température ordinaire ou à température élevée en vase clos ou en vase ouvert.

Description. — *Exemple* : 10 kilogrammes de mononitroanthraquinone sont chauffés à reflux avec 200 litres d'une solution alcoolique de monométhylamine à 10 °/₀, jusqu'à ce que toute la mononitro anthraquinone ait disparu. La monométhylamidoanthraquinone est en aiguilles rouge brique, fusible à 166°. On peut remplacer l'alcool par 30 kilogrammes de pipéridine. On peut aussi obtenir ce dérivé monométhylé en chauffant 5 kilogrammes d'α-monoamido anthraquinone transformée en bromhydrate par l'acide bromhydrique avec 25 litres d'alcool méthylique à 150° C, pendant 8 heures. On obtient ainsi un mélange de mono et de diméthylamidoanthraquinone. Ou bien on peut encore faire couler une solution de 10 kilogrammes de monoamidoanthraquinone dans 150 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° Bé dans 150 litres d'une solution de formaldéhyde à 40 °/₀ en maintenant la température inférieure à 20-30° C. Puis on chauffe 2 à 3 heures à 55°-60° C faisant précipiter par l'eau.

Procédé d'appareil perfectionné servant à la fabrication des benzols et de leurs homologues, par Nikiforoff, rep. par Bert. — (Br. 315428. — 29 octobre 1901. — 4 février 1902).

Objet du brevet. — Procédé et appareil ayant pour but d'obtenir des dérivés benzéniques au moyen du naphte naturel, des résidus de naphte, huiles lourdes provenant de la distillation du bitume, et en chauffant sous pression des produits, de manière à déshydrogéner les hexahydrures aromatiques qu'ils contiennent, et les transformer en dérivés du benzène.

Procédé de traitement chimique industriel de la leucite et des matériaux leucitifères, par Palestein, à Rome, rep. par Crépin. — (Br. 315431. — 29 octobre 1901. — 4 février 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter la leucite par l'acide sulfurique pour obtenir l'alun, en second lieu par l'acide chlorhydrique, pour former du chlorure double de potassium et d'aluminium, enfin par l'acide fluorhydrique pour faire du fluorure double.

Description. — Pour traiter par l'acide sulfurique on mélange de l'acide sulfurique à 50° Bé et de l'eau, de manière à obtenir une liqueur marquant 39° Bé ; ensuite on chauffe à 80-90° C. et on ajoute 500 kilogrammes de minerai, puis après réaction on traite par l'eau chauffée par un courant de vapeur, de manière à avoir un liquide marquant 30° Bé. On laisse déposer et on procède à des lavages méthodiques pour obtenir l'alun. Avec l'acide chlorhydrique ou l'acide fluorhydrique on peut opérer par voie humide ou par voie sèche.

Fabrication d'une composition formée de sulfate de baryum et d'hydrate de zinc, pouvant être employée comme matière colorante, par Société dite The International Chemical C°, rep. par Asti et Genès. — (Br. 315512. — 31 octobre 1901. — 8 février 1902.)

Objet du brevet. — Procédé d'utilisation de minerai contenant du zinc et d'autres métaux pour la production d'une matière colorante blanche et consistant à fondre ces minéraux avec un bisulfate alcalin. et filtrer la liqueur obtenue après dissolution du produit de la réaction, et à précipiter le sulfate de zinc obtenu par de l'hydrate de baryum en proportion équimoléculaire.

Production de nouveaux dérivés de l'anthraquinone, par Société anonyme des produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 315575. — 2 novembre 1901. — 13 février 1902.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but la préparation de produits résultant de l'action des halogènes ou de l'acide nitrique sur les alcoylamidoanthraquinones ou leurs dérivés, tels que les acides sulfoniques

Description. — *Exemple :* 10 kilogrammes de monométhylamidoanthraquinone sont délayés dans 100 kilogrammes de pyridine. On y fait couler 6 kilogrammes de brome, puis on chauffe 1 ou 2 heures au bain-marie. On obtient la parabromométhylamidoanthraquinone. Aiguilles rouge brun, fusibles à C. 94°. Pour préparer le dérivé nitré, on introduit 10 kilogrammes de l'α-monométhylamido à 60°, sans dépasser 65°. La paranitrométhylamidoanthraquinone obtenue fond à 250° C.

Préparation de dérivés métalliques nitrosés des phénols, crésols et naphtols, par Vidal, rep. par Fayollet. — (Br. 315695. — 7 novembre 1901. — 17 février 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à broyer à sec ensemble un mélange d'un sel métallique tel que le sulfate de zinc, de cuivre, d'alumine, etc., avec un nitrite ou un phénol, un crésol ou naphtol.

Description. — *Exemple :* Phénol 93 kilogrammes, sulfate de zinc 140 kilogrammes. On mélange avec 70 kilogrammes de nitrite de sodium ; l'opération dure 4 à 8 heures. Le produit commence à se liquéfier, puis se solidifie et se prend en masse.

Préparation de dérivés dinitrés et trinitrés des phénols, crésols et naphtols, par Vidal, rep. par Fayollet (Br. 315696. — 7 novembre 1901. — 18 février 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire couler un mélange d'acide sulfurique à 66° Bé, et de phénol dans la proportion de 2 à 3 molécules de nitrate de sodium, et de porter le mélange à l'ébullition.

Description. — *Exemple :* On dissout 172 kilogrammes de nitrate de sodium dans 1 700 litres d'eau et 93 kilogrammes de phénol dans 192 kilogrammes d'acide sulfurique, à 66° Bé. On mélange les deux solutions et l'on chauffe progressivement jusqu'à ce que tout bouillonnement ait disparu.

Un phosphate de caséine et son procédé de fabrication, par Hatmaker, 2, place de la Madeleine (Paris). — (Br. 315803. — 11 novembre 1901. — 21 février 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter la caséine humide par du phosphate de calcium sirupeux.

Description. — 100 grammes de phosphate acide de calcium, 50 grammes de caséine sont mélangées intimement, puis l'on fait sécher.

Procédé de préparation de l'acide cyanhydrique au moyen du cyanure de fer, par Peld, rep. par Casalonga. — (Br. 315837. — 12 novembre 1901. — 22 février 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer du cyanure de mercure au moyen du cyanure de fer, en traitant un sel mercurique par du bleu de Prusse, du ferro ou du ferricyanure. On peut opérer en présence de sels pouvant donner un acide et une base hydratée.

$$8\,HgCl^2 + 3\,Mg(OH)^2 + 9\,MgCl^2 + 2\,K^4FeCy^6 = 6\,HgCy + Hg^2Cl^2 + Fe^2(OH)^6 + 12\,MgCl^2 + 8\,KCl.$$

Description. — On prend les proportions indiquées par la réaction précédente ; on opère à chaud à l'ébullitton.

Préparation de l'acide cyanhydrique pur exempt d'acide chlorhydrique, par Feld, rep. par Casalonga. — (Br. 315838. — 12 novembre 1901. — 22 février 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer des cyanures avec des solutions de sels de magnésium de plomb. de zinc, d'aluminium et de manganèse.

$$2\,KCy + MgCl^2 + 2\,H^2O = 2\,KCl + Mg(OH)^2 + 2\,CyH.$$

Procédé de fabrication du chlorure d'acétyle et des anhydrides des acides gras en particulier de l'anhydride acétique, par Kessler, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 315938. — 14 novembre 1901. — 28 février 1902).

Objet du brevet. — Procédé consistant à obtenir les chlorures et anhydrides des acides gras en faisant réagir les sels anhydres de ces acides sur le chlorure de soufre sous pression réduite dans le vide.

Procédé pour la préparation de la phénylglycine, de ses homologues et de leurs dérivés, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 315940. — 14 novembre 1901. — 20 février 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir l'aniline sur la formaldéhyde, en présence de cyanures en solution alcoolique.

$$C^6H^5AzH^2 + CHOH + RCAz + H^2O = C^6H^5AzHCH^2COOR + AzH^3.$$

Description. — *Exemple :* Dans un vase muni d'un réfrigérant ascendant, mélanger 75 grammes d'aldéhyde formique, à 40 %, avec une solution aqueuse de cyanure de sodium (à 98 %) ou autres cyanures à quantité équivalente, ajouter 93 grammes d'aniline et autant d'alcool ou d'esprit de bois. Chauffer au bain-marie, et l'on obtient le phénylamidoacétate de sodium.

Procédé de fabrication de soude caustique et d'acide carbonique pur par électrolyse du sulfate de sodium, par PALAR, 121, rue de Lodi, à Marseille. — (Br. 315969. — 20 novembre 1901. — 1er mars 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à saturer par le carbonate de calcium l'acide sulfurique qui se produit dans l'électrolyse du sulfate de sodium. L'acide carbonique se dégage et peut servir à saturer la solution alcaline provenant de la décomposition électrolytique du sulfate sodique.

Description. — On opère à chaud avec une solution de sulfate de sodium à 30° Bé. On retire la solution de soude caustique quand elle marque 12 à 14° Descroizilles. On opère sous une tension de 4 volts aux bornes de l'électrolyseur, avec une intensité de courant de 10 ampères par décimètre carré de surface à l'anode. Le rendement en soude est de 85 % du rendement théorique.

Procédé de fabrication de l'acétone au moyen des matières sucrées, par PÉREIRE et GUIGNARD, rep. par DE MESTRAL. — Br. 316060. — 19 décembre 1901, 6 mars 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à distiller au rouge sombre avec de la chaux ou un oxyde difficilement réductible des matières sucrées contenant du sucre ou des polyglucosides. Il y a production d'acétone, d'ammoniaque, etc.

Description. — *Exemple* : A de la mélasse on mélange 4 ou 5 fois son poids de chaux. Ainsi avec une mélasse à 40 % de sucre on ajoute 200 kilogrammes de chaux vive, et on chauffe peu à peu au rouge sombre.

Perfectionnements apportés à la distillation du bois en vue de la fabrication de l'acétone sans production d'acide acétique et de l'utilisation des gaz produits à des réductions, par PEREIRE et GUIGNARD. — (Br. 316061. — 19 novembre 1901. — 6 mars 1902.)

Objet du brevet. — Modification au mode opératoire ordinaire de distillation du bois consistant en ce que les produits volatils de la distillation sont tous conduits dans une cornue accessoire où ils sont chauffés à une température voisine du rouge vif, en tous cas comprise entre le rouge sombre et le rouge vif. Cette cornue contient du charbon.

Procédé de fabrication d'alcool dénaturé propre à remplacer le pétrole dans tous les usages par deux fermentations successives et différentes, par PEREIRE et GUIGNARD, rep. par DE MESTRAL. — (Br. 316062. — 19 novembre 1901. — 6 mars 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant : 1° à faire subir une fermentation à un moût sucré avec un ferment amylozyme, de manière à obtenir de l'alcool amylique ; 2° à faire subir une seconde fermentation avec de la levure de bière.

Procédé de préparation d'un oxyde de fer, pouvant servir à la peinture à l'huile, dont la nuance varie du rouge orangé au brun foncé, par VIDAL, rep. par FAYOLLET. — (Br. 315694. — 7 novembre 1901. — 17 février 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les composés réductibles tels que le nitrobenzène, l'oxyazobenzène, les nitro, dinitrophénols, naphtols, naptalines, par le sulfate de fer en solution aqueuse, et la tournure au limaille de fer ou de fonte à chaud. L'hydrate ferrique obtenu est chauffé à une température de 180 à 200° C. Avec 100 kilogrammes de sulfate de fer et 150 kilogrammes de tournure de fonte, le produit obtenu est brun foncé avec l'hydrate provenant de 200 kilogrammes de sulfate et 150 kilogrammes de tournure, le produit est rouge brun vif.

Un nouveau composé genre de colle, et son procédé de fabrication, par HATMAKER. — (Br. 316078. — 19 novembre 1901. — 6 mars 1902.)

Objet du brevet. — Combinaison de caséine avec un tannate alcalin ou mieux un tannate de terre alcaline ou de magnésie.

Procédés de préparation de solutions de sels faiblement acides et neutres, etc., l'acide titanique au moyen de l'acide lactique, par DREHER, chimiste à Fribourg, Grand-Duché de Bade. — (Br. 316181. — 23 novembre 1901. — 12 mars 1902.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de solutions claires de l'acide titanique dans l'acide lactique en employant de l'acide titanique fraîchement préparé, en faisant agir celui-ci soit sur un grand excès d'acide lactique, ou bien sur l'acide lactique en présence de lactate alcalin ou alcalin-terreux en solution concentrée. La même solution d'acide titanique peut être obtenue facilement et indirectement dans l'acide lactique (sans excès de ce dernier et de lactate), et même en employant de l'acide titanique anciennement préparé ou séché. Si on décompose la solution d'acide titanique dans d'autres acides, tels que l'acide sulfurique, l'acide oxalique et l'acide chlorhydrique ou les sels doubles des acides correspondants par les sels de l'acide lactique formant des combinaisons insolubles avec les dits acides, soit donc en décomposant, par exemple les solutions de l'acide titanique dans l'acide sulfurique par la quantité de lactate alcalino-terreux en quantité nécessaire pour précipiter tout l'acide sulfurique sous forme de sulfate insoluble, ou en employant des solutions d'acide titanique dans l'acide oxalique, et en précipitant par un lactate de quelques métaux lourds formant des oxalates insolubles ou une solution d'acide titanique dans l'acide chlorhydrique, et en décomposant par du lactate de plomb.

Cert. d'add. au brevet précédent, pris par DREHER, le 23 novembre 1901. — (Br. 316181. — 3 décembre 1901. — 8 avril 1902.)

Objet du brevet. — Préparation de sels doubles, composés et neutres, de titane et d'alcali, et d'acide oxalique avec l'acide lactique ou l'acide tartrique consistant à remplacer 1 molécule d'acide oxalique par 2 molécules d'acide lactique ou 1 molécule d'acide tartrique ou des sels alcalins de ces acides.

Cert. d'addi. au brevet précédent, pris par Dreher, le 23 novembre 1901. — (Br. 316181. — 7 décembre 1901. — 8 avril 1902.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de solutions neutres de l'acide titanique, consistant à additionner la liqueur de substances contenant deux ou plusieurs hydroxyles dans le radical gras.

Description. — Exemple : 3,5 p. d'oxalate double de titane et d'alcali ; 50 parties d'eau sont additionnées de 2 parties de glycérine ou 2 parties de dextrine dissoutes dans 50 parties d'eau, puis on neutralise par l'ammoniaque ou le carbonate d'ammoniaque.

Procédé de réduction de corps nitrés, par Raison commerciale Bœhringer et Sœhne, rep. par Armengaud, aîné. — (Br. 316193. — 23 novembre 1901. — 12 mars 1902.)

Objet du brevet. — Procédé de réduction électrolytique de composés nitrés aromatiques en amines correspondante, consistant à électrolyser les composés nitrés dans un liquide alcalin aqueux ou alcalin terreux au moyen d'une cathode de cuivre avec ou sans addition de cuivre pulvérulent.

Description. — Dans une cuve séparée en deux compartiments par un diaphragme on verse dans le compartiment anodique une solution concentrée de chlorure de sodium et une plaque anodique en charbon. Dans la chambre cathodique munie d'un agitateur et d'un serpentin, on introduit 1140 parties en poids d'une solution de chlorure de sodium, 50 à 100 parties en poids de cuivre pulvérulent et graduellement 123 de nitrobenzène. On réduit avec un courant de 1500 ampères par mètre carré à une température de 80° à 100° C. et une tension de 5 volts. On arrête lorsque le nitrobenzène est transformé en aniline.

Procédé pour produire l'iode à l'état naissant au moment de son utilisation, par Tixier, rep. par Matray. — (Br. 316221. — 25 novembre 1901. — 13 mars 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à employer un papier ou un autre substratum imprégné d'une solution d'iodate et d'un iodure, et un autre support d'une solution de bisulfite de potassium ; et, au moment du besoin à mettre en présence dans l'eau les deux produits, il se dégage immédiatement de l'iode.

Description. — On obtient l'iodate et l'iodure à l'état de mélange en prenant : iode métallique 50 parties, lessive de potasse à 36° Bé ; 80 parties. On évapore à sec et on ajoute de l'eau distillée pour faire 50 grammes en tout. La solution de sulfite acide est à 1/9.

Perfectionnements à la fabrication électrolytique de la soude et du chlore, par Geisenberger, rep. par Josse. — (Br. 316224. — 25 novembre 1901. — 13 mars 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi d'un appareil à électrodes creuses dans lesquelles s'écoulent pour ainsi dire automatiquement les produits gazeux résultant de l'électrolyse et qui se sont formés contre les électrodes.

Dispositif pour la préparation électrolytique de la soude, par Geisenberger, rep. par Josse. — (Br. 316225. — 25 novembre 1901. — 13 mars 1902.)

Objet du brevet. — Appareil dont les anodes sont constituées par des électrodes creuses capables d'emmagasiner les gaz qui se produisent dans la réaction, tandis que les cathodes sont constituées par des bandes sans fin métalliques, animées d'un mouvement continu et plongeant dans un bain de mercure.

Composition pour enlever les taches de rouille sur les étoffes, par Hammer et Coleman, rep. par Blétry. — (Br. 316260. — 26 novembre 1901. — 14 mars 1902.)

Objet du brevet. — Mélange de borax et d'acide oxalique.

Description. — On prend 10 parties d'acide oxalique et 2 parties de borax.

Perfectionnements apportés aux appareils servant à concentrer l'acide sulfurique et autres liquides, par Webb et la Société dite Webb's Patent Limited, rep. par Assi et Genès. — (Br. 316309. — 27 novembre 1901. — 15 mars 1902.)

Objet du brevet. — Perfectionnements apportés aux appareils du brevet 214606, du 2 juillet 1891, consistant en ce qu'il se produit une double évaporation dans chacun des vases à concentration, et que le liquide est maintenu à une température constante afin qu'ils ne soient pas soumis à des dilatations brusques, et qu'ils soient moins exposés à se briser.

Description. — Pour cela le récipient comprend un vase antérieur et un vase intérieur auxiliaire vertical qui divise en deux colonnes le liquide contenu dans le récipient ; le vase intérieur étant pourvu dans le bas d'ouvertures latérales et son sommet s'élevant au-dessus du bac déverseur.

Procédé pour la purification et la concentration du vinaigre de bois, par Glock, chimiste à Berlin. — (Br. 316330. — 27 novembre 1900. — 17 mars 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter au vinaigre de bois privé d'esprit de bois du bisulfate de potassium qui sépare le goudron et facilite la concentration du vinaigre.

Procédé de préparation d'une combinaison de l'acétyle et de la cellulose, par Dr Landsberg, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 316500. — 3 décembre 1901. — 24 mars 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter l'hydrocellulose obtenu par le procédé Girard au moyen de l'anhydride acétique en présence des acides phosphorique, pyrophosphorique, métaphosphorique ou de l'anhydride phosphorique, à une température de 40 à 60° C.

Description. — On arrose l'hydrocellulose avec 3 ou 4 fois son poids d'anhydride acétique additionné de 1 % d'acide phosphorique anhydre. On chauffe au bain-marie à 40-60° C La réaction étant terminée on verse le produit tenace et gélatineux obtenu dans de l'eau. Ce composé est soluble dans le chloroforme.

Procédé de préparation de la vanilline, par Froger Delapierre, chimiste à Courbevoie, et Langot. — (Br. 316526. — 4 décembre 1901. — 26 mars 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à oxyder l'isoeugénol ou l'essence de girofle par l'intermédiaire d'un terpène jouissant de propriétés oxydantes.

Description. — Dans ce but on fait passer à une température de 25° à 45° C. un courant d'air saturé d'essence de térébenthine à une vitesse de 250 litres par heure, sur un corps poreux tel que l'amiante tissée imprégnée de 10 grammes d'essence de girofle ou d'eugénol, et absorbant 400 grammes par mètre carré.

Procédé de fabrication d'une substance plastique et élastique, par Deborde, rep. par Chassevent. — (Br. 316372. — 5 décembre 1901. — 27 mars 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner de térébenthine un mélange de glycérine, de gélatine et de formol, de manière à lui donner de la plasticité et à lui enlever sa friabilité.

Procédé continu pour fabriquer directement des minerais de zinc et d'autres substances analogues, et four destiné à cette fabrication, par Middleton, rep. par Gudmann. — (Br. 316879. — 14 décembre. — 16 avril 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire alterner des couches de minerai avec des couches de combustible dans un four à reverbère. Les flammes servent à chauffer les charges à leur arrivée dans le four.

Perfectionnement à la préparation de l'oxygène, par Jaubert, 155, boulevard Malesherbes (Paris). — (Br. 316881. — 14 décembre 1901. — 16 avril 1902.)

Objet du brevet. — Préparation d'une combinaison oxygénée de plomb, pouvant produire de l'oxygène par l'action de l'eau. Ce procédé consiste à faire passer un courant d'air à une température de 300 à 400° sur un alliage de plomb et de sodium contenant des proportions variables de ce dernier soit 25 °/₀ par exemple. Le courant d'air doit passer à une vitesse de 100 à 200 litres par heure et par kilogramme d'alliage. C'est un produit rouge brun à chaud et jaune à froid.

Procédé de préparation de nouveaux dérivés de la cellulose, par Société anonyme des produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 317007. — 18 décembre 1901. — 22 avril 1902.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un dérivé acétylé de la cellulose par action de l'anhydride acétique et de l'acide sulfurique sur la cellulose.

Description. — *Exemple :* 200 parties de cellulose, 800 parties d'anhydride acétique, 20 parties d'acide sulfurique sont mélangées et diluées dans un volume égal d'acide acétique glacial, et l'on chauffe à 40-50° C. 2°, 125 parties d'hydrocellulose, 500 parties d'anhydride acétique, 500 parties d'acide acétique glacial, 25 parties d'acide sulfurique sont traitées comme ci-dessus. Produit soluble dans le chloroforme.

Procédé de préparation de compositions similaires du celluloïd, et de films photographiques, par Société anonyme des produits Bayer. — (Br. 317008. — 18 décembre 1901. — 22 avril 1902.)

Objet du brevet. — Emploi de la cellulose acétylée mêlée à du camphre ou autres succédanés pour la préparation de plaques photographiques.

Description. — Laisser digérer un mélange de 100 parties d'acétylcellulose et de 50 parties de camphre dans un dissolvant approprié.

Epuration des solutions de chlorure de chaux en vue d'augmenter le pouvoir décolorant, par Lagache, à Mons-en-Barœul (Nord). — (Br. 315534. — 30 octobre 1901. — 13 février 1902.)

Objet du brevet. — Précipitation de la chaux dissoute par un courant lent d'acide carbonique.

« L'Economique », nouvelle encre d'imprimerie décalquable, par Plat, rep. par Good. — (Br. 316633. — 7 décembre 1901. — 29 mars 1902.)

Objet du brevet. — Encre permettant de décalquer à froid sur du papier, du linge, du bois, etc.

Description. — On mélange ensemble : encre d'imprimerie noire ou autre : 1 kilogramme, corps gras, saindoux ou autre : 1 kilogramme, bitume de Judée, 250 grammes, antiseptique trace.

Procédé pour extraire le cyanogène du gaz, par Feld, rep, par Casalonga. — (Br. 317382. — 30 décembre 1901. — 12 mai 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire absorber l'acide cyanhydrique par des alcalis ou des alcalino-terreux, et à chasser les cyanures formés, l'acide cyanhydrique par ébullition en présence de sels de magnésium d'aluminium, de zinc de manganèse ou de plomb.

Composition destinée à être additionnée à la lessive pour opérer le lavage des tissus sans brosse ni chlore, par Bœttiger, à Lille. — (Br. 317479. — 20 décembre 1901. — 21 mai 1902.)

Objet du brevet. — Mélange à ajouter dans les chaudières avec 1/3 de moins de lessive ordinaire qu'habituellement et bouilli 2 heures.

Description. — Pour 100 litres on ajoute soude ou potasse caustique 8 grammes, alcool 20, oléine 24, glycérine ou vaseline 2, essence de térébenthine 4, bleu d'outremer 2. Pour les lainages, capots de couleur, molletons, cotonnades et habits bleus, on ajoute dans la lessiveuse mécanique ammoniaque 6 grammes, oléine glycérine, huile de ricin ou vaseline 5, essence de térébenthine 25, benzène 6, pour 100 litres d'eau.

TEINTURE. — APPRÊT. — IMPRESSION

Procédé pour la production de noir ne virant pas au vert et obtenu par oxydation ou par vaporisation, par Compagnie Parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 313035. — 27 juillet. — 20 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Production d'un noir ne virant pas au vert par l'emploi de dérivés amidés ou amidooxyprimaires, obtenu par oxydation de ces substances sur la fibre sous affaiblissement de cette dernière.

Description. — *Exemple* : 30 parties de p-amido-oxydiphénylamine ou autres bases analogues, 100 parties d'acide acétique à 8° Bé, 8 parties d'acide chlorhydrique à 22° Bé, 600 parties d'épaississement acétique, 30 parties de chlorate de sodium, 232 parties d'eau.

Procédé pour teindre ou imprégner le bois, par Pfister, rep. par Blétry. — (Br. 313317. — 7 août. — 28 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé de teinture ou d'imprégnation des bois par pression.

Description. — Les pièces de bois à imprégner sont revêtues à l'une de leurs extrémités d'un chapeau imperméable pendant que le liquide pénètre par l'autre extrémité. Le chapeau est ensuite placée à cette dernière tandis que le liquide pénètre par l'autre.

Procédé de production de dessins blancs ou colorés sur tissus de coton teints aux colorants dits soufrés, par Société Farbenfabriken, rep. par Thirion. — (Br. 313413. — 10 août. — 30 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé d'enlevage, blanc, jaune ou vert des colorants soufrés au moyen de chlorate d'alumine pour le blanc, puis de chlorate de chrome ou de fer pour le jaunâtre ou le verdâtre. On peut ensuite teindre avec les colorants sur mordants.

Description. — *Exemple* : 22 kilogrammes d'amidon grillé, 5 kilogrammes d'eau ; épaissir avec 56 kilogrammes d'une solution de chlorate d'alumine à 25° Bé, chauffer au bain-marie et laisser refroidir, et ajouter 15 kilogrammes de chlorate de sodium et 3 kilogrammes de prussiate rouge, vaporiser 2 à 3 minutes sans pression, laver et savonner.

Réserve sous indigo avec blanchiment du fond réserve, par Société Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 313926. — 31 août. — 12 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé basé sur l'emploi du peroxyde de plomb très divisé.

Description. — *Exemple* : Faire une pâte très fine avec du peroxyde de plomb très durci, 400 grammes, et glycérine 300 grammes, compléter 1000 grammes par addition d'un des épaississants usités : par exemple, gomme et eau. Imprimer cette réserve, faire sécher à l'air ou à 35° C. environ, puis teindre à la cuve continue jusqu'à teinte voulue. Après teinture, rincer l'étoffe à l'eau froide, puis à l'eau à 45°C., additionner de 20 grammes d'acide chlorhydrique concentré par litre, agiter jusqu'à ce que les endroits réservés soient tout à fait blancs. Rincer de nouveau à l'eau.

Procédé d'enlevages blancs et colorés sur les fibres teintes en *rouge de p-nitraniline* ou autres colorants analogues, par The Clayton Aniline, Co Limited, rep. par Lombard-Bonneville. — (Br. 314048. — 6 septembre. — 19 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Emploi du sulfocyanate d'étain, qui est affaibli par la fibre, mélangé à des acides organiques ; l'impression s'effectuant sur la marchandise imprégnée d'un sel qui n'attaque pas la fibre avec addition éventuelle de cet acide et faisant suivre d'un vaporisage aussi court que possible sans pression pendant 1 1/2 à 3 minutes.

Description. — *Exemple* : Foularder la pièce éventuellement, directement après teinture, avec une solution contenant 50 grammes d'acétate de sodium ou autre, 25 grammes d'acide tartrique ou citrique et l'on sèche à une température modérée : On imprime avec 100 grammes de sel d'étain, 700 grammes de sulfocyanate d'ammonium, 150 grammes d'acide tartique ou citrique, 650 d'épaississant d'adragante à 13 °/₀, sécher et vaporiser. On acide comme d'habitude, on savonne, sèche, on peut aussi avant séchage passer en solution de chlorure décolorant.

Nouvel apprêt pour étoffes destinées à la fabrication des fleurs et feuillages, par Rochet et Giraudeau, rep. par Bonnet. — (Br. 314353. — 29 août. — 27 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Emploi de la gutta-percha, 50 grammes, dissoute dans un litre d'essence et de l'amidon (?), 200 grammes dans un litre d'essence, les deux liquides étant mélangés par moitié.

Nouveau procédé de lavage des laines, par Offermann, rep. par Chassevent. — (Br. 315050. — 15 octobre 1901. — 20 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à débarrasser la laine de toutes les impuretés qui la recouvrent, en n'introduisant de la soude que dans le troisième bac et le savon dans le quatrième, en quantité déterminées et contrôlées par la détermination des quantités relatives de graisse émulsionnée qui se trouvent dans chacun des bacs.

Procédé pour donner aux tissus mi-soie par la teinture, l'aspect et le toucher des tissus teints en écheveaux, par Müller, rep. par Blétry. — (Br. 315642. — novembre 1901. — 15 février 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à alourdir la soie grège écrue non moulinée, qu'on tisse ensuite avec du coton brut ou teint au préalable, après quoi seulement on teint le tissu.

Procédé de décoration des étoffes, par G. Jacquemin, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 315686. — 6 novembre 1901. — 17 février 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la décoloration des tissus au moyen des hypochlorites de potassium, de sodium, de calcium, d'ammonium, de fer et de nickel pour l'enlèvement de la couleur en certains points de l'étoffe et ses transformations en une ou plusieurs teintes différentes.

Procédé de décoration des tissus basés sur un épaillage chimique partiel par impression, par Roussel, rep par Assi et Genès. — (Br. 316110. — 20 novembre 1901. — 7 mars 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à imprimer un dessin sur l'étoffe composée de matières animales et végétales au moyen d'une substance capable d'attaquer seulement la matière végétale telle que l'acide sulfurique à 8°, puis à incinérer cette dernière de manière que l'étoffe présente une même teinte sur les parties imprimées, tandis que les autres, celles ou la matière végétale existe encore, donnent des tons différents.

Procédé d'impression d'indigo, par Société chimique des usines du Rhône, anciennement Monnet Gilliard et Cartier, rep. par Rabilloud. — (Br. 316121. — 22 novembre 1901. — 8 mars 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de l'acétone o-nitro-phényllactique en solution acétique diluée.

Description. — 10 grammes d'acétone o-nitro-phényllactique, 100 grammes d'acide acétique à 40 %, 400° C. d'eau, 150 grammes d'épaississant, soit 33 grammes d'acétone par litre. On imprime, sèche et passe en solution de soude caustique à 15 % pour développer l'indigo.

Matières textiles imprimées avec véhicules parfaitement résistants de pigments dans la couche d'impression, par Société Englische-Wollenwaaren manufaktur vormals Oldroyd and Blakelery, rep. par Blétry. — (Br. 316229. — 25 novembre 1901. — 13 mars 1902.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but d'obtenir des impressions métalliques sur les tissus consistant dans l'emploi d'agents de fixation tenant en suspension des pigments métalliques et constitués par des sels métalliques d'acides sébaciques ou résineux de caoutchouc fortement dense, chauffé longtemps dans l'huile de lin qui en dissout de 2 à 20 %, soit des dérivés à radical acide organique de l'albumine (?). Ces agents peuvent être employés soit seuls, soit mélangés, en proportions convenables.

Teinture des tissus mélangés de fibres animales et végétales au moyen de colorants soufrés, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 316248. — 25 novembre 1901. — 13 mars 1902.)

Objet du brevet. — Addition de glucose, tannin ou dextrine au bain de teinture contenant du sulfure de sodium pour colorants soufrés.

Description. — *Exemple* : 5 grammes de noir immédiat V. extra, 5 grammes de sulfure de sodium, 5 grammes de carbonate de sodium, 7 grammes de glucose, 30 grammes de chlorure de sodium. Passer le tissu mi-laine et coton dans ce bain pendant une heure à 80° C. Laver à froid et aviver avec un acide, rincer enfin dans une solution d'acétate de sodium et sécher.

Perfectionnement au traitement du coton et des marchandises en coton pour les rendre ininflammables, par Perkin et Société Whipp, Brothers et Tod limited, rep. par Josse. — (Br. 316300 — 27 novembre 1901. — 15 mars 1902.)

Objet du brevet. — Emploi des tungstates insolubles de zinc ou d'alumine dissous préalablement dans un acide organique.

Description. — *Exemple* : 100 parties d'une solution de sulfocyanure d'alumine à 15° Bé et 25 parties d'une solution d'acide acétique à 5°,3 Bé sont mélangées et additionnées en petite quantité ; et de temps en temps, de 200 parties d'une solution de tungstate de sodium, à 24°,3 Bé . On agite le mélange pour dissoudre le précipité formé. On peut remplacer le sulfocyanure par une quantité équivalente d'acétate de sulfate d'aluminium ou de zinc. On imprègne le tissu de cette solution, on exprime et calandre et on le chauffe de manière à éliminer tout l'acide organique.

Procédé d'impression à l'aide des colorants soufrés, par Société Farbenfabriken, rep par Thirion. — (Br. 315230. — 21 octobre 1901. — 27 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Emploi de rouleaux en nickel ou nickelés.

Description. — *Exemple.* — Faire chauffer 8-12 grammes de colorant soufré, 3 grammes de sulfure de sodium, 3 grammes de carbonate de soude, 27 grammes à 30 grammes d'eau épaissis avec 5 grammes d'épaississant d'amidon. Après impression, vaporiser une heure sans pression, laver, traiter éventuellement par le chromate et le sulfate de cuivre et alun, malter et savonner dix minutes à 60-100° C.

Procédé de teinture au moyen des couleurs contenant du soufre, par Société chemische, Fabriken Vormals Weiler Ter Meer, rep. par Faber. — (Br. 315723. — 8 novembre 1901. — 18 février 1902.)

Objet du brevet — Procédé consistant à arroser les bords des rouleaux pour les maintenir humides et abaisser la haute température dans la teinture au jigger, de manière à éviter les défauts de teinture qu'on observe sur les bords. On peut employer l'eau ou une solution de sulfure de sodium, des solutions de colorants du bain de teinture avec emploi simultané d'une température plus basse du bain de teinture avec augmentation de la quantité d'alcali et addition d'huile pour rouge du Levant.

Nouveau procédé de réserve sur les tissus teints aux colorants soufrés, par Farbenfabriken, rep. par Thirion. — (Br. 317145. — 23 décembre 1901. — 30 avril 1902.)

Objet du brevet. — Procédé de réserve consistant dans l'emploi d'une pâte contenant des sels d'aluminium ou de chrome.

Description — *Exemple* : Imprimer avec une pâte contenant 22 grammes de sulfate d'aluminium, 24 grammes de china clay, 25 grammes d'eau, 40 grammes de solution de gomme. Sécher, imprimer au colorant soufré à froid ou à chaud, laver à fond et sécher.

Application des hydrosulfites à la production de réserves blanches ou colorées sur tissus soie mi soie et coton, par Société Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 315997. — 16 novembre 1901. — 4 mars 1902.)

Objet du brevet — Procédé consistant à imprimer avec épaississant contenant des hydrosulfites, et contenant des matières tinctoriales qui résistent à l'action de ces derniers; sécher, plaquer un fond de couleur repasser ou sécher et vaporiser et finir.

Description. — Exemple : Réserve blanche sur tout soie. — 840 grammes d'épaississant à la gomme, 10 grammes d'ammoniaque, 150 grammes d'hydrosulfite de zinc ou de sodium du commerce. Après impression, sécher et plaquer au foulard avec des colorants acides : 30 grammes de violet acide, 7 Bé, 20 grammes de vert Neptune S, 750 centimètres cubes d'eau, 150 grammes d'épaississant, 50 grammes d'acide acétique à 6° Bé ou basiques tels que : 10 grammes de violet de méthyle B extra, 10 grammes de vert diamant B, 780 centimètres cubes d'eau, 150 grammes d'épaississant à la gomme, 50 grammes d'acide acétique à 60 Bé. Après foulardage vaporiser sans pression, pendant une demi-heure à une heure, rincer soigneusement.

FILATURE

Procédé pour la correction des eaux destinées au dévidage de la soie et au traitement, par Natali, à Bergame (Italie). — (Br. 313150. — 1er août. — 21 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à neutraliser l'eau par un acide, spécialement l'acide sulfurique et porter à l'ébullition à pression normale, basse ou élevée.

Procédé industriel de dégraissage des laines ou autres matières textiles animales avec récupération des produits et sous-produits en résultant, par Vosse, à Verviers (Belgique). — (Br. 313205. — 3 août. — 25 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant essentiellement à opérer le dégraissage de la laine ou d'autres fibres animales analogues au moyen de l'oléate d'ammoniaque ammoniacale et à laisser ensuite reposer le liquide pour le débarrasser des matières en suspension et à le mélanger avec de la potasse ou de la soude caustique et opérer la décomposition du sel ammoniacal de manière à le transformer en oléate de potassium ou de sodium et à récupérer l'ammoniaque, à soumettre alors le liquide à l'action de la force centrifuge pour en séparer les principes non saponifiés et recueillir la graisse de laine ou lanoline, à traiter ensuite le liquide restant, contenant du suint et du savon par de l'acide sulfurique en quantité équivalente plus un petit excès de la quantité de savon se trouvant dans le liquide, à faire bouillir, un temps assez court, c'est-à-dire quelques minutes et à séparer ainsi les acides gras de la solution qui est ensuite évaporée et calcinée comme d'ordinaire en vue d'en retirer le carbonate de potassium brut. La liqueur d'oléate d'ammoniaque ammoniacale contient de 6 à 30 grammes par litre de sel, selon la matière à dégraisser; le liquide marquant 0,992 à 0,995 de densité à + 18° C.

Nouveau procédé de préparation du collodion destiné à la fabrication de la soie artificielle, par Donge, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 313453. — 12 août. — 3 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à dissoudre la pyroxyline, séchée à l'air à basse température jusqu'à une teneur de 6 à 10 %, dans un mélange composé d'éther, d'alcool et d'une solution aqueuse alcaline.

Procédé permettant d'augmenter la résistance à l'eau des fils de cellulose de toutes provenances, par Bardy, rep. par Fayollet. — (Br. 313464. — 13 août. — 3 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à parcheminer les fils au moyen d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau et maintenu à 15 ou 20° C.

Procédé de transformation par la chaleur de la matière incrustante des tiges végétales en produits solubles dans l'eau et isolement de leurs fibres pour la papeterie ou l'industrie textile, par Boyer et Badvil. — (Br. 315902. — 18 novembre 1901. — 27 février 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer les végétaux dans un courant de vapeur d'eau, à une température de 125 à 155° C. correspondant à une pression de 2 kilogrammes et demi à 5 kilogrammes.

Nouveau mode de traitement et d'extraction industrielle des fibres textiles contenues dans le chanvre, le genêt, l'ortie, etc. et leur transformation en matières premières propres à la filature et à la fabrication du papier, par Michotte et Blachier. — (Br. 316752 — 10 décembre 1901. — 10 avril 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi d'une solution alcaline à 2 ou 7 % d'un panier à cadre spécial et d'une machine défibreuse et d'un autoclave nouveau.

ALCOOL. — BOISSON

Nouveau procédé de maltage du riz, par Schrottky, professeur à Buda, rep. par de Mestral. — (Br. 310727. — 11 mars. — 20 août 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre le riz après mouillage à une germination pendant laquelle alternativement le riz germe dans l'eau à 35-38° C. et est exposé à l'air pour absorber l'oxygène.

Procédé perfectionné pour faire vieillir les liqueurs, par Riley, rep. par Duvinage. — (Br. 310822. — 14 mai. — 23 août 1902.)
Objet du brevet. — Emploi de copeaux pour faire vieillir les liqueurs.

Clarifiant pour vins, bières, par Porchère, rep. par Brocard. — (Br. 311386. — 29 mai. — 13 septembre 1901.)
Objet du brevet. — Mélange pour clarifier les vins et bières, etc. constitué par un mélange de 1.000 parties de sang additionné de 25 parties de borax, 2 parties d'iris, 1 partie d'o-sulfimide benzoïque, 5 parties de tannin. Le tout est desséché, pulvérisé, passé au blutoir — 15 à 30 grammes pour un hectolitre de liquide à clarifier.

Procédé d'épuration des liquides alcooliques par le permanganate, par Société the manganо electric process et Julien Legrand, ingénieur, rep. par Litzelmann et Tailfer. — (Br. 313843. — 28 août. — 12 décembre 1901.)
Objet du brevet. — Addition de permanganate alcalinoterreux aux liquides alcooliques préalablement neutralisés.

Procédé d'extraction de l'alcool des matières fécales, par Dormy, rep. par Sturm. — (Br. 315441. — 20 octobre 1901. — 5 février 1902.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à absorber les gaz obtenus par chauffage des matières fécales dans de l'eau qui après l'absorption des gaz est distillée pour obtenir l'alcool.

Nouveau produit pour la stérilisation des récipients de tous genres et particulièrement des appareils vinaires, cidriers, de brasseries, etc., par formation industrielle de permanganate de chaux et d'acide hypermanganique, par Humblot, rep. par Chassevent. — (Br. 315930. — 14 novembre 1901. — 28 février 1902.)
Objet du brevet. — Produit consistant dans la combinaison de permanganate de potassium, de chlorure de calcium, de chlorure de baryum, d'hydrate de chaux, d'hydrate d'alumine, de protoxyde de fer, d'acide sulfurique et d'eau, de manière à obtenir de l'acide hypermanganique et des permanganates alcalin et alcalinoterreux.

SUCRE

Perfectionnements dans le raffinage et la fabrication du sucre, par Schweitzer, rep. par Bers. — (Br. 312995. — 26 juillet. — 19 novembre 1901.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter à chaud les masses cuites avant leur turbinage au sortir immédiat de l'appareil à cuire par de l'alcool à haut degré et à soumettre à un refroidissement subséquent ; puis on turbine pour séparer les cristaux.

Procédé d'épuration électrolytique des jus sucrés par voie d'oxydation électrolytique, par Nodon et Piettre, rep. par Delage. — (Br. 313318. — 7 août. — 28 novembre 1901.)
Objet du brevet. — Epuration des jus sucrés par transformation, au moyen d'oxydation électrolytique par addition de peroxyde métallique, des matières solubles en matières insolubles.
Description. — Les jus maintenus à 60° sont additionnés d'un lait de chaux, dans la proportion de 1 kilogramme, 400 par 100 kilogrammes de betteraves, et de bioxyde de manganèse hydraté sous forme de poudre impalpable dans la proportion de 50 grammes par 100 kilogrammes de betteraves. La différence de potentiel nécessaire au traitement est de 5 volts par cuve, soit 25 à 30 volts par batterie de cuves. La densité du courant doit être de 1 ampère environ par décimètre carré d'électrodes et le travail absorbé pendant l'opération électrolytique, de 6 kilowats par 10 hectolitres de jus. Le quotient de pureté s'est élevé de 10 à 12 °/₀ par suite de l'élimination des matières organiques.

Procédé pour l'épuration des mélasses, par Blachier, 154, rue de Charenton (Paris). — (Br. 313395. — 10 août. — 30 novembre 1901.)
Objet du brevet. — Emploi de l'acide tartrique pour éliminer la potasse ; ce brevet ayant pour but de débarrasser les mélasses des sels de potasse.

Procédé et appareil pour utiliser les résidus de défécation des mélasses par la précipitation de l'oxyde ou du carbure de baryum, ou d'un mélange d'oxyde et de carbure de baryum ou bien d'hydrate de baryum, par Garell et Societa italiana des forni electrici, rep. par Thirion. — (Br. 313476. — 13 août. — 3 décembre 1901.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les résidus de défécation séchés et torréfiés, mélangés dans des proportions déterminées à du charbon pulvérisé et le mélange est soumis à l'action de l'arc électrique dans un four spécial, pour obtenir un mélange de carbure d'oxyde de baryum ou l'un d'eux.

Procédé nouveau d'extraction du saccharose des liqueurs saccharifères et notamment du jus de cannes à sucre ou de betteraves, par Sinety de Sigoyen. — (Br. 318939. — 27 juillet 1901. — 16 décembre 1901.)
Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner les liqueurs qu'on veut désucrer, de sucre cristallisé pour les saturer, puis après saturation y introduire des cristaux de sucre par malaxage, puis faire passer à travers des essoreuses.

Nouveau procédé de blanchiment et de raffinage des sucres bruts, par Lafontaine, rep. par Lavoix et Moser. — (Br. 314580. — 30 septembre 1901. — 7 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter directement les masses cuites cristallisées de sucrerie et des cristaux bruts de 1^er^, 2^e^ et 3^e^ jet au moyen des mélasses d'écoulement et d'une solution d'acide sulfureux mis directement en contact par malaxage et traitement direct dans la turbine, par de l'eau oxygénée et la vapeur sèche. 2 kilogrammes d'eau oxygénée par 100 kilogrammes de masse cuite.

Procédé d'épuration des jus bruts de sucrerie, par KOWALSKI et KOZAKOWSKI rep. par BLÉTRY. — (Br. 316039. — 18 novembre 1901. — 5 mars 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce que la diffusion se fait avec utilisation des eaux ammoniacales obtenues en cours de fabrication. Après quoi la précipitation des non sucres au sein du jus de diffusion est effectuée au moyen de chaux sans chauffage préalable, la quantité de chaux nécessaire à cet effet, étant déterminée par un essai, tandis qu'ensuite, le jus est soumis à une défécation avec, également, détermination pour chaque cas par un essai indicateur du titre en non-sucres. Cette défécation est chaque fois suivie d'une saturation poussée jusqu'à la limite d'alcalinité appropriée, déterminée par une réaction d'essai.

SUBSTANCES ALIMENTAIRES ET ORGANIQUES ET LEUR CONSERVATION

Un dénaturant pour l'alcool, par LADUREAU, rep. par ARMENGAUD aîné. — (Br. 313650. — 20 août. — 7 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Emploi de 1 à 2 grammes d'acroléine ou de naphtaline.

Procédé pour la conservation des matières alimentaires, par MANASSÉ, rep. par COMBE. — (Br. 313805. — 27 août. — 11 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le produit par l'acide chlorhydrique à 2/1000, puis à inclure dans de la gélatine.

Procédés perfectionnés pour le conditionnement ou l'amélioration de la qualité du grain ou de la farine récemment moulue, de la semoule ou de leurs analogues, par ANDREWS, rep. par FAYOLLET. — (Br. 314124. — 6 septembre. — 20 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à exposer librement le grain moulu ou broyé à un agent oxydant gazeux pour améliorer les farines.

Nouveau produit alimentaire pour la volaille et le gibier, par MEAD et THURGOOD, rep. par HOLCROFT. — (Br. 314273. — 16 septembre. — 26 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Mélange de diverses farines et autres produits.

Description. — Farine d'avoine 31,500 kil., farine de lin 0,450 kil., fèves de caroube 2,750 kil., farine d'orge 6,300 kil., farine de sarrazin 6,300 kil., os moulus (bruts) 1,350 kil., formiate de calcium 0,042 kil., crétons de terre 2,200 kil.

Procédé pour préserver le bois et lui donner une couleur fixe et insoluble, par FEYERABENDT, rep. par MERVILLE. — (Br. 315422. — 29 octobre 1901. — 4 février 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer le bois à 130-150° C. dans une solution d'aluminate de sodium.

Procédé et appareil pour le traitement du lait en vue de sa conservation, par DUMONS, rep. par LAVOIX et MOSÈS. — (Br. 316373. — 20 novembre 1901. — 19 mars 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire traverser la masse du lait par un courant électrique. Cette masse était préalablement chauffée au bain-marie à 55° C.

Perfectionnements à la fabrication de l'amidon de riz, par SOCIÉTÉ DES PRODUITS AMYLACÉS, rep. par JOSSE. — (Br. 316582. — 5 décembre 1901. — 28 mars 1092.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à substituer l'acide sulfureux à la soude caustique pour la trempe du riz ou des brisures de riz, puis à soumettre à un traitement électrique l'amidon obtenu.

Procédé servant à la fabrication d'extraits de malt riches en diastase, par HOUSE et SOBOTKA, à Vienne (Autriche), rep. par BERS. — (Br. 316638. — 7 décembre 1901. — 27 mars 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à épuiser le malt touraillé jaune et riche, en diastase, dans le vide et à basse température pour ne pas altérer les diastases, puis à séparer le résidu solide et à évaporer ensuite dans le vide pour faire un extrait.

Procédé pour l'épuration des substances grasses, par SOCIÉTÉ KUHNER et SOHN, rep. par BLOUIN. — (Br. 317446. — 31 décembre 1901. — 16 mai 1902.)

Objet du brevet. — Procédé de traitement des graisses par les alcalis ou les sels à réaction alcaline et par la vapeur d'eau surchauffée. Puis les non-glycérides sont séparées, soit par surchauffage de la graisse à une température supérieure à celle de l'ébullition de l'eau en présence ou en l'absence de l'air avec précipitation à l'état insoluble.

CORPS GRAS. — PARFUMERIE. — SAVON. — BOUGIE

Savon en grains et sa fabrication, par Janniot, rep. par Rabilloud. — (Br. 313228. — 6 août. — 26 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter l'huile par l'acide sulfurique, puis à saturer le dérivé sulfoné par le carbonate de sodium ou l'ammoniaque. Le produit brassé se transforme en grains que l'on sèche.

Nouveau procédé de préparation des huiles appropriées pour la sulfonation et nouveau produit obtenu par ce procédé, par Société American by Products C°, rep. par Chassevent. — (Br. 314628. — 1er octobre 1901. — 8 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à extraire des cosses du cotonnier les corps huileux, cires et gommes qu'elles contiennent au moyen d'un dissolvant, puis à sulfoner le produit obtenu.

Procédé d'extraction économique de l'huile de palme, par Borelli à Marseille, rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 314637. — 1er octobre 1901. — 8 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les fruits d'*Elœis guncensis* à l'action de la vapeur d'eau, sous pression de manière à détruire la pulpe sans toucher à l'amande. De cette manière, on peut extraire l'huile de palme de la pulpe tandis que l'huile de palmiste est retirée ensuite de l'amande sans être mélangée à l'huile de palme.

Procédé pour l'utilisation des fleurs macérées ou enfleurées, par Société Heine, rep. par Nauhardt. — (Br. 315828. — 12 novembre 1901. — 22 février 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les fleurs enfleurées trois fois par trois fois leur poids d'un solvant volatil, puis distiller ce dernier et à recueillir le residu. On peut exposer à la congélation la solution pour solidifier les matières grasses et les cires, puis le liquide est traité par l'alcool pour précipiter une certaine quantité de cire et de résine et on soumet à une nouvelle congélation, puis on distille dans le vide.

Moyen nouveau pour épurer les matières grasses extraites du suif en branche, par Pellerin, rep. par Brandon. — (Br. 316986. — 17 décembre 1901. — 22 avril 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre le suif fondu à l'action de la force centrifuge pour éliminer complètement les matières étrangères.

ESSENCES. — CIRES. — RÉSINES. — CAOUTCHOUC, — HUILES MINÉRALES

Procédé de régénération des vieux caoutchoucs vulcanisés, par Kessler, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 313713. — 28 août 1901. — 10 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le caoutchouc réduit en poudrette par l'acide phénique a chaud et dans le vide, puis après, quand la solution est obtenue, traiter par l'acétate de plomb pour précipiter le soufre.

Procédé de dévulcanisation et de désulfuration du caoutchouc, par Durvez, industriel à Enghien Hainaut (Belgique). (Br. 313793. — 26 août. — 11 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de la chaux rougie au feu pour la dévulcanisation du caoutchouc.

Procédé d'extraction mécanique appliqué à l'extraction de la gutta-percha, par Grand febvré, rep. par Grimont et Kastler. — (Br. 314051. — 6 septembre. — 18 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les parties de l'arbre qui contiennent la gutta par le pilon de manière à les écraser. La gutta s'agglutine ; par le tamisage on sépare les parties ligneuses, puis par malaxage dans l'eau on purifie la gutta ainsi obtenue.

Procédé pour l'extraction de la matière odorante de la fleur d'oranger, par Société Heine et Cie, rep. par Nauhardt. — (Br. 314276. — 16 septembre. — 26 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter l'eau de fleurs d'oranger par l'éther pour extraire les substances odorantes qu'elle a entraînées et qui constituent une partie des produits auxquels l'essence de néroli doit la suavité de son parfum.

Procédé permettant de fabriquer du caoutchouc en feuilles très minces, très souples, très élastiques, très résistantes, de nuance claire, par Blossier, rep. par Assi et Genès. — (Br. 314345. — 19 septembre. — 27 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer le caoutchouc en feuilles et à recouvrir cette feuille d'un mélange d'oxyde de zinc 800, de magnésie 40, de litharge 60, puis on replie la feuille ainsi saupoudrée, et l'on passe au laminoir. On recommence l'opération jusqu'à ce que l'on juge le mélange bien homogène. Enfin on vulcanise soit à froid en traitant le caoutchouc par un dissolvant contenant 2 1/2 °/0 de protochlorure de soufre, soit à chaud à l'autoclave à 130-140° C. Il faut remplacer la litharge par 70 grammes de fleur de soufre.

Procédé pour le raffinage des huiles minérales brutes et de leurs sous-produits distillés, par Thiele, Fincke et Parker, rep. par Matray. — (Br. 314462. — 26 septembre. — 31 décembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les huiles minérales par 0,50 à 1,5 °/0 d'acide azotique à 1,42 de densité, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux, puis à traiter les produits par 0,3 à 0,5 °/0 de lessive de soude à 35-38° Bé. et la poudre de zinc mélangée de parties égales de limaille de fer ; puis on lave le produit par l'eau et enfin par l'acide sulfurique dilué, acide sulfurique

1 partie et eau 5 parties ; puis on distille pour diviser l'huile en naphtol, huile d'éclairage, huile lubréfiante, etc.

Procédé pour rendre insolubles à des températures élevées situées au-dessus de 240°, les mélanges d'huile de bois et d'huiles ou résines siccatives, par Kronstein. rep. par Thirion. — (Br. 314664. — 24 septembre 1901. — 31 décembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer au-dessus de 240° C. les mélanges contenant moins de 50 % d'huile de bois ; plus la quantité d'huile de bois diminue, plus la température doit être élevée. On chauffe douze heures à 280° C ,un mélange de 30 % d'huile de bois et 70 % d'huile de lin.

Application de la matière cellulosique à l'émaillage et à la conservation des matières imprimées, par Dethan et Cambier, 14, rue de la Paix, (Paris). — (Br. 314607. — 2 octobre 1901. — 9 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à recouvrir les matières imprimées, photographies ou autres avec une solution cellulosique (celluloïd).

Procédé et appareil pour purifier les hydrocarbures liquides et les rendre inexplosibles, par Masson, rep. par Holcroft. — (Br. 314918. — 11 octobre 1901. — 17 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner l'huile de sel marin, chaux (sel marin 110 grammes, chaux 110 grammes par 400 litres d'huile). Faire passer un courant d'air, puis ajouter borax 110 grammes, savon de borax 110 et à souffler de l'air dans la masse.

Procédé d'extraction du caoutchouc des écorces, par Entz, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 315213. — 21 octobre 1902. — 27 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les écorces de caoutchouc au moyen de laine de drap, puis à les écraser, broyer, puis à traiter par l'acide sulfurique dilué (1 volume d'acide pour 2 volumes d'eau), puis ensuite à sécher dans une étuve de manière à charbonner les matières ligneuses et autres et débarrasser le caoutchouc des parties charbonnées par tamisage, battage et malaxage à l'eau.

Perfectionnements apportés à la fabrication de mélanges homogènes de colloïdes organiques et de caoutchouc, par Weber et Cairns, rep. par Matray. — (Br. 315275. — 23 octobre 1901. — 29 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire des émulsions de colloïdes telles que la viscose par exemple, avec des matières capables de dissoudre le caoutchouc, puis à ajouter ce dernier.

Procédé de fabrication de l'éponge en caoutchouc, par Société Vereingte Gummiwaaren Fabriken Harburg Wien. Vormals Rechthoffen, rep. par Thirion. — (Br. 315311. — 24 octobre 1901. — 30 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à introduire dans le caoutchouc non vulcanisé des sels alcalins, alcalino-terreux, des sels métalliques solubles des corps solubles, tels que grains de sucre, colle, argile, que l'on peut enlever au moyen d'un agent de dissolution.

Procédé d'épuration de la gutta-percha, par Gourgault, rep. par Bert. — (Br. 315334. — 25 octobre 1901. — 30 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à enlever les résines qui souillent la gutta-percha en traitant la matière d'abord réduite en fragments par un dissolvant tel que le pétrole à une température de 35° C. et en arrêtant l'opération, avant toute saturation du dissolvant, de manière à ne dissoudre que les résines.

Procédé de saponification des pétroles et huiles minérales, par Raymond, rep par Armengaud aîné. — (Br. 315400. — 28 octobre 1901. — 4 février 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à émulsionner le pétrole dans un savon minéral.

Description. — On prend pétrole 100 parties, acide stéarique 15 à 30 parties, carbonate de magnésie 1 à 2 parties, acide chlorhydrique 3 à 5 parties. On mélange le pétrole et le carbonate de magnésie, on ajoute l'acide stéarique, puis l'acide chlorhydrique. L'acide carbonique se dégage. Après dégagement on additionne de soude caustique contenant 1/5 environ de carbonate de soude, on laisse en repos, puis on chauffe et on laisse réduire jusqu'à pâte liquide et on précipite par le sel marin, le savon est recueilli fondu et coulé.

Procédé de traitement épuratoire des huiles et graines végétales et en particulier des huiles de coco, par Rocca, manufacturier, à Marseille. — (Br. 315584. — 2 novembre 1901. — 13 février 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à éthérifier au moyen de l'acide sulfurique de manière à transformer en éthers volatils les acides gras qui donnent un mauvais goût à l'huile de coco.

Procédé de régénération du vieux caoutchouc, par Chautard et Kessler, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 317293. — 26 décembre 1901. — 7 mai 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre à une température inférieure à 100° le caoutchouc vulcanisé à l'action du phénol.

Description. — *Exemple* : 100 kilogrammes de caoutchouc sont réduits en poudre, 500 kilogrammes de phénol ordinaire sont ajoutés et l'on fait le vide à 70-75 millimètres. Puis on chauffe de manière à amener l'ébullition au-dessous de 100° jusqu'à dissolution complète. Puis on distille une partie du phénol. On précipite la partie du soufre non réduite en produits volatils par le plomb, et on élimine le phénol par l'alcool ou par une solution alcaline ; on lave la gomme qui est prête pour un nouvel emploi.

CUIRS ET PEAUX. — TANNERIE. — CORROIRIE ET MÉGISSERIE

Procédé de purification des extraits de jus tannants, par Roy, 28, rue de Châteaudun (Paris). — (Br. 313429. — 2 août 1901. — 2 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les extraits tanniques par de l'oxalate d'étain.

Procédé perfectionné pour enlever les poils, laine, fourrures des peaux et cuirs, par Société dite Leather, Patents limited, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 314082. — 7 septembre 1901. — 20 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les peaux brutes à l'action combinée de la chaleur et du gaz ammoniac de façon que les poils, laine, fourrures puissent être enlevés par arrachement ou par raclage de la peau.

Perfectionnements apportés au tannage et au traitement des peaux vertes, par Croasdale, rep. par Brandon. — (Br. 314622. — 1er octobre 1901. — 8 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à nettoyer le peaux, puis à les soumettre à l'action d'une solution acide, enfin à les étirer et à les traiter dans une chambre noire par du bichromate de potassium.

Description. — Les peaux sont nettoyées, puis trempées pendant 3 ou 4 heures dans une solution contenant eau 1000 parties, acide salicylique 2 parties, acide picrique 3 parties, acide borique 25 parties, enfin on passe sur les deux côtés une solution contenant 2 1/2 de bichromate %.

Perfectionnement apporté au tannage au chrome, par Koster, rep. par Nauharedt. — (Br. 315059. 16 octobre 1901. — 20 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre le cuir avant la terminaison du tannage dans le second bain de chrome à l'action d'une solution d'hyposulfite de soude. Chauffer au-dessus de 100° C.

Nouveau cuir artificiel dit « Cuir du Japon » et moyen de le fabriquer, par Pickel, rep. par Brandon. — (Br. 315287. — 23 octobre 1901. — 29 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire gonfler de la colle, puis à ajouter un mélange d'alun 1/30 du poids de la colle humide, glycérine 1/5 et papier 1/7. On peut ajouter des déchets de cuir 1 à 4 fois le poids de la colle saturée d'eau.

Procédé de préparation d'extraits tanniques des lessives de cellulose au bisulfite, par Honig, à Brunn (Autriche), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 315481. — 30 octobre 1901. — 7 février 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à décolorer les solutions sulfitiques provenant du traitement de la cellulose par l'acide hydrosulfureux obtenu par addition d'acide sulfurique et de poudre de zinc à la lessive bisulfitique.

Procédé de préparation d'un extrait de chrome pour le tannage, par Wünsch et Société Herkommer et Société Œsinger, rep. par Blétry. — (Br. 315824. — 11 novembre 1901. — 21 février 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à précipiter une solution d'alun de chrome par du carbonate de sodium et à redissoudre le précipité obtenu dans de l'alun de chrome.

Procédé de tannage rapide, par Société anonyme : La Tannerie normale, rep. par Blétry. — (Br. 316148. — 21 novembre 1901. — 8 mars 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les peaux au tonneau tournant par un bain composé d'eau de mer, d'extrait de chêne, de bisulfite de sodium, de chlorure ferrique, de sulfate de chaux, d'acétate de plomb.

Description. — Exemple : On traite les peaux dans un tonneau tournant avec un bain formé d'eau de mer 200 litres, extrait de chêne à 60° Bé. 70 kilogrammes, bisulfite de sodium 20 kilogrammes, chlorure ferrique 21 kilogrammes, sulfate de chaux 2 kilogrammes, acétate de plomb 4 kilogrammes pour 100 kilogrammes de peaux.

Procédé pour la fabrication d'extraits tanniques décolorés, préparés à froid, par Klenck, rep. par Nauhardt. — (Br. 316570. — 5 décembre 1901. — 29 mars 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les extraits tanniques par une solution de sulfate d'alumine ou de l'alun et par le bisulfite de sodium ou le sulfite et de l'hydrate de sodium.

Nouveau procédé de traitement des solutions ou extraits tannants, par Hatscheck, à Londres. — (Br. 317004. — 18 décembre 1901. — 2 avril 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter l'extrait par une solution albumineuse obtenue par la liquéfaction de la levure par l'action d'une température de 30 à 40° C. maintenue pendant 8 à 10 jours ou par ébullition sous pression de 1 à 3 atmosphères. Pour 1000 kilogrammes de solution tannante à 4° B., ajouter 18 kilogrammes d'extrait de levure à 22 ou 24 % d'albumine.

Procédé pour marbrer le cuir, par Collin, rep. par Gudmann. — (Br. 317421. — 31 décembre 1901. — 13 mars 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mordancer avec de la lessive de soude, la surface d'un morceau de cuir, sécher le mordant avec du buvard, puis à distribuer de l'eau finement divisée sur la surface à introduire dans le liquide, en premier lieu du bichromate alcalin, ensuite de l'acide sulfurique, puis mélanger les liquides par un battage du cuir.

MÉTALLURGIE. — ÉLECTROMÉTALLURGIE. — FER ET ACIER

Nouveau procédé électrochimique de préparation du ferrosilicium, par Compagnie générale d'électrochimie, rep. par Thirion. — (Br. 306015. — 4 avril 1901. — 10 juillet 1901.) Cert. d'add. au brevet pris le 5 décembre 1900.

Objet du brevet. — Le brevet principal a pour but de préparer au moyen du four électrique un ferrosilicium et consistant dans l'emploi de fer, fonte de fer ou acier de sable, contenant de la chaux ou de la magnésie ou leurs composés, auxquels les corps sont ajoutés en vue de débarrasser les composants des éléments nuisibles (Ph. S. As, etc.) et obtenir un ferrosilicium cristallisé en lamelles, aiguilles ou prismes, un mélange de sable et de tournure de fonte qui est ajouté au moment de la formation d'un laitier et le transformer en ferrosilicium. Or, dans ce ferrosilicium, il y a toujours du calcium et, laissé à l'air, il donne une poudre jaunâtre de silicon qui provient de la décomposition par l'eau, l'acide carbonique et l'air, d'un composé renfermant du calcium et du siliciure de calcium et de ferrosilicium. Ce composé moins fusible que le ferrosilicium, reste dans le four tant que la température n'est pas suffisante pour le fondre. Ce produit, en entrant dans la composition des ferrosilicium, les rend cassants. La présente addition au brevet a pour but de supprimer la formation de ce ferrosilicium brisant ; pour cela, il suffit de laver les fours de temps en temps avec un excès de sable, car il reste en majeure partie dans le four. Dans ce cas, il se forme un lactier qui entraîne tout le calcium combiné dans la cuvette du four et empêche la dissolution de ce dernier dans le ferrosilicium.

Nouveau procédé de fabrication de plaques de blindage, par Compagnie des Forges de Châtillon et Commentry, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 310225. — 23 avril. — 29 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Procédé Charpy, ingénieur principal des Usines Saint-Jacques, consistant à obtenir des plaques de blindage d'une grande dureté et présentant dans toute l'épaisseur, autre que la face durcie, une texture nerveuse, offrant un surcroît notable de résistance, au moyen d'une seule trempe et sans être recuit.

Description. — Pour cela, on emploie un métal dont la teneur en carbone ne dépasse pas 0,1 $^0/_0$ et contenant une quantité de nickel allant de 5 à 6 $^0/_0$ et du chrome en proportion un peu supérieure à 0,5 $^0/_0$. Les plaques de blindage sont cémentées sur une de leur face par un procédé quelconque, puis on leur fait subir une trempe, les plaques étant chauffées uniformément à 750-800° C environ, qui donne aux différentes parties la texture recherchée.

Perfectionnements dans l'installation des hauts fourneaux en vue de l'utilisation rationnelle de leurs gaz comme force motrice, par Société générale des Moteurs économiques Mobius Charos, rep. par Josse. — (Br. 310336. — 17 avril. — 1er août 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'insertion sur le passage des gaz en un point convenablement choisi du cycle de hauts fourneaux, d'une série de colonnes de matières combustibles (coke-anthracite, charbon de bois, houille, résidus de pétrole, etc.), portées à une température convenable pour la combustion ou récupération.

Procédé pour la fabrication d'acier ou fer doux dans le convertisseur à l'aide de qualités de fers purifiés le mieux possible, par Roap, ingénieur à Gustrow a/Mein (Allemagne), rep. par Dauzer. — (Br. 310788. — 13 mai. — 22 août 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but la fabrication au moyen de fonte crue à bas prix, qui a toujours une haute teneur en phosphore et une teneur moindre en silice, d'un acier ou fer doux de première classe pour coulage à fusion, avec de bonnes qualités de coulage, avec dégazéification et déphosphoration complète, en employant la température la plus basse possible avec la plus grande économie possible et consistant à ajouter de l'air forcé, de l'oxygène artificiel en proportions bien déterminées durant des périodes bien précises. — 1re *période.* Faire monter rapidement le fer qui ne possède plus que 1200° à la température de 1600° nécessaire pour la combustion du carbone et cela en introduisant de l'oxygène artificiel avec de l'air forcé dans le convertisseur, de manière à ce que l'augmentation de la température ait lieu en 4-5 minutes. Arrêter quand la flamme du carbone indique le début de la décarburation. — 2e *période.* On supprime l'oxygène artificiel et quand la flamme du carbone commence à diminuer notablement, ce qui indique que la fin de la décarburation est proche, on arrive à la 3e *période.* On injecte de nouveau de l'oxygène artificiel pendant quelques instants seulement, mais en quantité suffisante pour brûler encore du carbone, et produire l'oxydation du phosphore et empêcher la formation de gaz pendant la combustion.

Procédé pour la soudure des pièces métalliques, par Société dite Allgemeine Thermit Gesellschaft mit Beschrankte Haftung, rep. par Assi et Gener. — (Br. 310817. — 14 mai. — 23 août 1901.)

Objet du brevet. — Procédé pour la soudure des pièces métalliques de section quelconque, par la méthode dite aluminothermique, consistant à couler ou à appliquer le métal liquide fortement surchauffé, obtenu par la méthode en question sur une partie de la pièce, tandis que l'autre partie de celle-ci est mise en contact avec l'alumine fondue.

Description. — Pour cela, on produit, dans un récipient pourvu d'un orifice de coulée, la réaction d'un mélange d'aluminium et d'oxyde, etc., propre à donner lieu à la séparation du métal voulu, puis une fois la réaction terminée, à faire arriver par la coulée, dans le moule qui entoure les pièces à travailler, d'abord la couche inférieure qui se compose d'une règle de métal, puis l'alumine liquide provenant de la réaction.

Perfectionnement à la fabrication du fer forgé, par Wassell, à Pittsburg (E.-U. d'Amérique), rep. par Gudmann — (Br. 311113. — 24 mai. — 3 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre le fer cru ou le fer fondu à l'action de courants d'air jusqu'à ce qu'il soit devenu pâteux à enlever les impuretés surnageant et à placer sur la surface

de l'oxyde de fer, agiter le mélange et chauffer pour fondre l'oxyde après quoi le « ballage » du fer a lieu.

Procédé pour préparer un acier contenant une proportion plus forte de carbone, par Dietrich, ingénieur, Stahlkokchef der Bremerhütte, à Geisweid (Allemagne), rep. par Faber (Br. 311784. — 15 juin 1901. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire couler lentement en un jet mince du fer en fusion dans un récipient contenant du goudron ou autres liquides ou corps solides se liquéfiant par la chaleur et carbonés. Par ce moyen, le fer subit une carburation élevée possédant toutes les propriétés de l'acier pour les outils.

Procédé pour obtenir de l'acier fondu au four électrique, par Fauchon, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 312149. — 26 juin. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à surchauffer, dans un four électrique, de la fonte liquide après l'avoir mélangée de riblons de fer, chutes d'acier et spiegel, etc.

Procédé pour obtenir de nouveaux alliages et notamment des alliages de fer et de plomb, par Baron, rep. par Chassevent. — (Br. 312240. — 28 juin. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fondre du plomb avec du soufre et à ajouter au produit une certaine quantité de fer.

Description. — On fond au creuset du plomb, on ajoute 5 à 10 $^0/_0$ de soufre. On chauffe à 700-800° C pendant 5 à 10 minutes en agitant, puis on verse dans une lingotière. D'autre part, on fait fondre le fer, on ajoute le plomb sulfuré jusqu'au titre à obtenir qui varie de 2 à 50 $^0/_0$.

Procédé de fabrication des alliages, par Keller, rep. par Boramé et Julien. — (Br. 312471. — 6 juillet. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à produire des alliages par fusion électrique séparée des métaux composants et réunion des composants par coulée directe de l'un d'eux ou de certains d'entre eux dans le four électrique dans lequel est entreprise la fusion de l'autre ou des autres composants. Procédé d'enrichissement des alliages à faible teneur, en métal utile, tel que silicium, chrome, tungstène dans ferrosilicium, etc., permettant d'obtenir des alliages de composition homogène et consistant à employer comme matière première dans la fabrication du ferrosilicium, par exemple, un ferrosilicium à teneur ordinaire en silicium, c'est-à-dire de 25 à 30 $^0/_0$ de silicium, de la silice et du charbon, de façon qu'il soit formé, avec les différentes matières, une masse liquide, la quantité de silice à réduire dépendant de la quantité de silicium à incorporer dans le ferrosilicium initial.

Système d'introduction de carbone chaud à l'état solide dans les hauts fourneaux et fours de réduction des minerais, par Foster, rep. par Mosenthal. — (Br. 312772. 17 juillet. — 13 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à introduire le carbone solide à une température minima de 550° environ dans une cornue et à l'introduire à cette température avec le courant d'air et sans rien absorber de la chaleur de ce courant.

Procédé ayant pour but d'améliorer les parties supérieures des lingots d'acier ou de fer fondus, par Société Wendel et Cie, rep. par Thirion. — (Br. 313185. — 2 août. — 23 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à introduire dans les lingotières une hauteur convenable de carbone sous la forme de charbon de bois, de coke, de graphite, et d'anthracite ou plombagine, ou toute autre matière analogue, cela pour éviter l'introduction de l'air dans le métal par le jet de coulée.

Acier au chrome et au silicium, par Carpas et Œrtel, rep. par Brandon. — (Br. 313211. — 3 août. — 25 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à obtenir un acier au chrome et au silicium, contenant éventuellement du nickel et pauvre en manganèse, caractérisé par ce fait que, pour une contenance en carbone de moins de 0,6 $^0/_0$, la contenance en chrome et en silicium pris ensemble est de 1 à 3 $^0/_0$, préparé d'après le procédé de la fonte au creuset, avec addition de bichromate à la charge du creuset, l'acier étant soumis à une opération répétée de fusion et de laminage ou de forgeage en employant éventuellement des additions de minerai lors de la répétition de la fusion.

Procédé de fabrication du ferrochrome, par Eckert, rep. par Josse. — (Br. 314071. — 6 septembre. — 19 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but la fabrication du ferrochrome à partir de la sole, consistant en ce que la réduction des minerais de chrome désagrégés par un fondant fortement acide, s'effectue principalement à partir de la sole au four et l'on y arrive en employant, non pas comme jusqu'ici un revêtement basique de dolomie, mais un revêtement de foyer dans lequel le graphite constitue un élément prépondérant.

Description. — Exemple : 470 kilogrammes de minerai de chrome, 137 de charbon de bois, 196 de quartz, 84 de chaux, 104 de verre, 9 d'argile sont introduits dans un four Martin, de préférence à foyer à régénérateur et dont le creuset est garni d'un revêtement composé de 40,32 $^0/_0$ de graphite, 40,32 $^0/_0$ de coke, 19,36 $^0/_0$ d'argile.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par MM. Bach et Jandrier

MÉTALLURGIE. — MÉTAUX

Procédé pour abréger la durée de grillage des minerais sulfurés mixtes et contenant du zinc. John Collins Clancy et Luke Wagstaff, à Sidney. — (Br. allemand 133805, du 5 janvier 1901.)

Le minerai pulvérisé est additionné de sulfate de plomb dans la proportion de 15 à 30 parties de sulfate de plomb pour 15 à 30 parties (?) de zinc contenu dans le minerai, et le tout est grillé à la température de 500 à 800° de façon à ce qu'il n'y ait pas volatilisation de plomb. Si l'on veut volatiliser le zinc avec une partie du plomb, on ajoute de la chaux au mélange et on élève la température de 750 à 1500°.

Procédé pour le traitement des minerais sulfurés bruts dans une opération ininterrompue. E. Knudsen, à Sulitjelma, Norvège. — (Br. allemand 133908, du 20 mars 1901.)

On porte la température du four au jaune clair, on y introduit de petites quantités de coke (25 à 30 kilogrammes), on charge de minerai et on fait passer un courant d'air sous pression (0,15 à 0,25 kil. par centimètre carré). Lorsque le minerai est entré en fusion, on augmente la pression de l'air à 0,4 kil. par centimètre carré et on maintient jusqu'à ce que la concentration soit assez avancée.

L'opération terminée, l'intérieur du four reste toujours à la température du jaune clair. Il suffit donc d'y introduire une nouvelle charge.

Procédé pour enlever le zinc aux minerais sulfurés mixtes et pour traiter ultérieurement ceux-ci dans une opération continue. Guido de Becchi, à Londres. — (Br. allemand 133321, du 21 juin 1900.)

Le minerai pulvérisé et additionné de chlorure de sodium en quantité nécessaire est formé en blocs de grandeur voulue. On introduit ces blocs dans le haut fourneau et on règle l'arrivée d'air de façon à ce que la flamme soit réductrice dans la partie inférieure et oxydante dans la partie supérieure du fourneau, où il se produit une chloruration du minerai. La température y est tellement élevée que le chlorure de zinc, ainsi que d'autres chlorures métalliques sont entraînés par le courant gazeux. Les gaz sont lavés dans l'eau à laquelle ils abandonnent les chlorures soit en solution, soit à l'état de dépôt (chlorure de plomb). La charge ainsi débarrassée de la majeure partie de son zinc descend dans la partie inférieure du four et y subit l'action des gaz réducteurs.

Procédé pour extraire des minerais oxydés, les métaux dont l'affinité pour le chlore est plus faible que celle du sodium. Societa Italiana di Applicazioni Elletriche, à Turin. — (Br. allemand 133508, du 9 juillet 1901.)

Le minerai, par exemple, l'alumine, est déshydraté par un léger grillage, mélangé avec son équivalent de goudron, et le mélange est introduit par petites portions dans un récipient, dans lequel il subit l'action d'un courant de chlore à la température de 1300 à 1500°. Le carbone du goudron se transforme en oxyde de carbone, et l'aluminium du minerai en chlorure d'aluminium, celui-ci est converti en aluminium métallique au moyen de vapeurs de sodium métallique.

Procédé pour désintégrer des scories plombiques contenant du zinc et du baryum. Chemische Fabrik Marienhütte, à Langelsheim, Harz. — (Br. allemand 133687, du 20 octobre 1901; addition au brevet 112018, du 23 juin 1899.)

Le procédé décrit dans le brevet principal consiste à faire fondre la scorie pulvérisée avec du chlorure de calcium dans une flamme oxydante et à épuiser par l'eau le chlorure de baryum formé. A la place du chlorure de calcium on peut employer le chlorure de magnésium.

Procédé pour le traitement de minerais composés sulfurés et notamment de minerais de zinc riches en plomb. Hugh Fixzalis Kirkpatrik-Picard, à Londres. — (Br. allemand 133688, du 17 juillet 1901.)

Sans être au préalable grillés, les minerais sont additionnés d'oxyde de fer, le mélange est formé en briquettes au moyen d'une matière carbonifère et soumis à la distillation. Le traitement ultérieur du produit ne diffère pas de celui que l'on emploie généralement.

Procédé pour le traitement des minerais sulfurés contenant de l'arsenic, de l'antimoine et du tellure. The Intractable Ore Treatment Company, à Londres. — (Br. allemand 132138, du 23 mars 1900; addition au brevet 124884, du 18 juillet 1899.)

Le procédé décrit dans le brevet principal est modifié de la manière suivante : les minerais sulfurés pulvérisés sont intimement mélangés avec du charbon en poudre et soumis à la distillation fractionnée. Le trisulfure d'arsenic passe au-dessous de 600°, tandis que le trisulfure d'antimoine se volatilise à la température de 900 à 1000°.

Procédé pour le grillage de minerai sulfuré finement divisé. Hermann Pappe et Wilhelm Witter à Hambourg. — (Br. allemand 132409, du 21 avril 1901.)

Le minerai finement divisé est introduit dans un four à très haute température en même temps que l'air nécessaire à la combustion, et cela de manière à ce que chaque particule de minerai soit en contact intime avec l'oxygène. En fondant, la gangue gagne le fond du four, tandis que les parties volatiles des minerais sont entraînées par les gaz de grillage.

Procédé pour le grillage de minerai sulfuré finement divisé. Hermann PAPPE et Wilhelm WITTER. — (Br. allemand 131886, du 8 février 1900.)

Les minerais finement divisés sont introduits dans une chambre à combustion alimentée d'air chaud. La température de la zone de combustion est réglée de façon à ce que les portions volatiles du minerai, le zinc, par exemple, ne soient pas oxydées et soient entraînées à l'état de vapeur par les gaz de grillage.

A mesure que la température de ces gaz s'abaisse, les vapeurs de zinc peuvent se combiner à l'oxygène contenu dans les gaz. Par le fait que la zone d'oxydation ou des métaux est distincte de la zone d'oxydation du soufre, on arrive à séparer les oxydes.

Procédé de distillation pour l'obtention de cadmium pur et exempt de zinc. Robert BIEWEND, à Clausthal, Harz. — (Br. allemand 132142, du 10 août 1901.)

Les minerais sulfurés cadmifères, et contenant une proportion suffisante de fer, de manganèse, de bitume pour la réduction du cadmium, sont soumis à la distillation dans des mouffles de fer.

Procédé de grillage pour extraire les métaux des minerais à l'état de sels halogénés ou oxyhalogénés volatils Edwin CLAYTON POHLÉ et Stuart CROASDALE, à Denver, Etats-Unis. — (Br. allemand 135057, du 23 décembre 1900.)

On ajoute aux minerais une quantité déterminée de chlorure alcalin ou alcalinoterreux et de soufre et on soumet le mélange à un grillage oxydant à la température de 900 à 1200°. L'or, l'argent, le plomb, le cuivre, le bismuth, etc. se volatilisent à l'état de chlorure ou d'oxychlorures.

Procédé pour abréger la durée du grillage des minerais sulfurés au moyen de sulfate de plomb. J. C. CLANCY et L. W. MARSLAND, à Sydney, Australie — (Br. allemand 135181, du 1er mars 1901.)

Les minerais à traiter sont additionnés de sulfate de plomb. Le zinc et le plomb se volatilisent. Les oxydes entraînés par les gaz de grillage sont amenés dans une chambre de plomb où ils sont transformés en sulfates.

Procédé pour l'obtention de thorium métallique. SIEMENS et HALSKE ACTIEN-GESELLSCHAFT, à Berlin. — (Br. allemand 133959, du 31 juillet 1901.)

Pour obtenir du thorium métallique, on fait agir les vapeurs de sodium sur un composé thorique organique.

Alliage d'aluminium contenant une quantité prédominante de ce métal. Auguste CHASSERAU et Jules-Auguste MOURLON, à Paris. — (Br. allemand 133910, du 17 septembre 1901.)

L'alliage est formé par 900 parties d'aluminium, 50 parties de bismuth, 25 parties de fer, 25 parties de nickel.

Procédé pour la préparation d'un alliage formé par le cuivre et le plomb en proportions approximativement égales. James Edward HEWITT, à Newark, et Charles-Thomas COE, à New-York. — (Br. allemand 132070, du 10 avril 1901.)

Le cuivre est fondu avec du salpêtre, du tartre et de la craie et la masse fondue est traitée par une petite quantité de phosphure d'étain avant d'être additionnée de plomb.

Procédé pour l'extraction de l'or et de l'argent par amalgamage. THE INTERNATIONAL METAL EXTRACTION COMPANY, à Denver, Colorado. — (Br. allemand 131606, du 8 janvier 1901 ; addition au brevet 129437, du 8 janvier 1901.)

Le procédé décrit dans le brevet principal est modifié de la façon suivante :

On traite l'ammoniaque par le chlore ou par le chlore et le brome et on fait passer le mélange dans le minerai réduit en bouillie.

Alliage cuivre-zinc. Richard BEAUCHAMP, WHEATLEY, à Londres. — (Br. allemand 131514, du 25 avril 1901.)

On traite un alliage fondamental fait avec 57 parties en poids de cuivre et 43 parties en poids de zinc, suivant l'alliage que l'on veut obtenir, par les mélanges métalliques suivants :

I.	80 parties de cuivre 20 » de manganèse
II	40 » de nickel 10 » d'étain 40 » de cuivre
III	80 » de cuivre 20 » d'aluminium
IV	2 » de phosphore-tungstène

Un bon alliage s'obtient en ajoutant à 79 parties d'alliage cuivre-zinc, 3,5 p. d'alliage I, 1,5 p. d'alliage II, 14 parties d'alliage III et 2 parties de phosphore-tungstène.

Procédé pour la dorure de métaux par réduction spontanée. Dr GÖTTIG, à Berlin. — (Br. allemand 134428, du 21 décembre 1901.)

Le chlorure d'or en solution aqueuse est décomposé par le sulfure de sodium ou le sulfocyanure de sodium, et le liquide obtenu est additionné d'alcool ou d'acide oxalique. Avec le pentasulfure de sodium et d'arsenic on obtient des dépôts rougeâtres.

Procédé pour zinguer les objets métalliques. GHERARD COWPER-COLES et Cie à Londres. — (Br. allemand 134594 du 1er août 1901.)

Les objets bien nettoyés sont placés dans un récipient métallique et recouverts de poudre de zinc. Le

récipient et son contenu sont exposés à une température élevée pendant une heure environ. Il convient d'opérer à l'abri de l'air.

Procédé pour revêtir d'enduit métallique les barres, les tuyaux, etc., avec emploi concommitant de moyens désoxydants. Alexandre Wahsl, et Ludwig Frankenschwert, à Nürnberg. — (Br. allemand 131607, du 17 février 1901.)

On chauffe, en les tournant suivant leur axe longitudinal, les barres et tuyaux décapés et on projette, au moyen d'un dispositif approprié sur la surface des objets ainsi chauffés, l'agent désoxydant et le métal qu'il s'agit de fixer.

Procédé pour l'obtention du thorium métallique. Siemens et Halske Actiengesellschaft, à Berlin. — (Br. allemand 133958, du 31 juillet 1900.)

Comme matière première, on emploie les combinaisons de thorium avec les éléments du cinquième groupe périodique. Ces combinaisons se laissent facilement mouler en baguettes que l'on chauffe à une température très élevée à l'abri de l'air. A la température de 1800 à 2000°, le nitrure de thorium, par exemple, perd complètement son azote et laisse un résidu métallique ayant la même forme que le nitrure traité. Pour opérer à l'abri de l'air, il convient d'enfouir le nitrure de thorium dans du charbon en poudre. Il se forme toutefois dans ces conditions un peu de carbure de thorium, mais la présence de ce composé ne présente dans la plupart des cas aucun inconvénient.

Procédé pour souder l'aluminium. Christen Philipp Sörensen, à Copenhague. — (Br. allemand 131159, du 13 avril 1901.)

Les parties à souder sont chauffées à 300°, traitées par une lessive concentrée, lavées à l'eau et soudées comme à l'ordinaire sans employer de soudure.

Extraction du cuivre par voie humide. T. A. Irvine, à Hornsey, Middlesex, Angleterre. — (Br. anglais 20702, du 16 novembre 1900.)

Les minerais de cuivre sont digérés avec une solution de sel et d'acide sulfurique. Le chlorure obtenu peut être traité par du fer pour précipiter le cuivre.

Traitement des minerais peu fusibles. E. C. Pohlé et S. Croasdale, à Denver, Colorado. — (Br. anglais 23477, du 22 décembre 1900.)

Les minerais peu fusibles contenant de l'or, de l'argent, du plomb, du cuivre, etc., sont grillés avec un chlorure alcalin ou alcalino-terreux et du soufre. Les vapeurs contenant principalement les chlorures et les oxy-chlorures des métaux qui forment le minerai, sont condensées dans des chambres ou tours appropriées.

Extraction de l'antimoine et séparation de l'or des minerais d'antimoine. J. C. Butterfield, Balham, à Surrey. — (Br. anglais 331, du 5 janvier 1901.)

Les minerais contenant de l'antimoine et de l'or sont d'abord traités par le chlorure ferrique pour amener l'antimoine en solution, et le résidu est soumis à un traitement *ultérieur ayant pour objet la séparation* de l'or. La solution contenant l'antimoine est précipitée par le fer et le précipité d'antimoine est comprimé et affiné.

Traitement de minerais d'or contenant du tellure. W. Pethybridge, à Londres. — (Br. anglais 1738, du 25 janvier 1901,)

Les minerais d'or contenant du tellure sont chauffés avec une solution de chlorure de fer. Le tellure entre en solution, l'or et l'argent restent dans le résidu et sont extraits par l'un des procédés usuels. Le chlorure ferreux formé dans le traitement du minerai est ramené à l'état de chlorure ferrique au moyen d'agents oxydants.

Traitement des minerais. H. W. Wallis, à Londres. — (Br. anglais 21623, du 29 novembre 1900.)

Les minerais sont calcinés avec une terre alcaline chaux, magnésie avant d'être amalgamés. Le procédé s'applique aux minerais peu fusibles qui contiennent de l'or, de l'argent, du platine, du plomb, etc.

Traitement des minerais d'antimoine contenant de l'or. A. S. Plews, à Londres. — (Br. anglais 5440, du 14 mars 1901.)

Le minerai est d'abord calciné dans la portion oxydante d'un four approprié et les vapeurs d'oxyde d'antimoine qui se dégagent sont recueillies et condensées. Le minerai est ensuite chauffé dans la flamme réductrice pour transformer les composés d'antimoine en métal, lequel est de nouveau oxydé et chassé par distillation. Le résidu est réduit en petits morceaux et l'or est extrait au moyen de cyanure de potassium.

Extraction de l'or, de l'argent, du plomb, etc. des minerais sulfurés. J. C. Clancy et L. W. Marshland. — (Br. anglais 9503, du 7 mai 1901.) Voir plus haut le brevet allemand des mêmes inventeurs.

Traitement des minerais mixtes en vue de l'extraction du plomb et du zinc. T. Havemann, à Paris. — (Br allemand 10105, du 15 mai 1901.)

Les matériaux qu'il s'agit de traiter sont mélangés avec du charbon et chauffés dans un four à flamme. Une partie du sulfure de zinc se volatilise et est recueillie dans un condenseur. Le résidu est traité par du fer fondu, ce qui a pour résultat de volatiliser le restant du sulfure de zinc et de réduire le plomb à l'état métallique. Le sulfure de fer formé peut à son tour être réduit.

Obtention de sels de chrome solubles au moyen de minerai contenant du chrome. Clyde Chemical C°, Sydney. — (Br. anglais 5239, du 12 mars 1901).

On mélange le minerai avec de la chaux ou du carbonate de chaux, on ajoute de l'eau ou une solution de sulfate ou de carbonate de soude ou de potasse et on moule le tout en petits blocs. Après calci-

nation, ceux-ci sont réduits en poudre, la poudre obtenue est de nouveau formée en blocs au moyen d'une solution d'un sel de soude ou de potasse et les blocs sont oxydés au four à des températures peu élevées. On épuise le produit par l'eau et on fait cristalliser les chromates.

Extraction de l'or de l'eau de mer. J. F. Duke, à Downe, Kent. — (Br. anglais 22389, du 8 décembre 1902.)

On traite l'eau de mer par de l'alumine fraîchement préparée ou par un composé silicique gélatineux. On peut aussi traiter d'abord l'eau de mer par du chlorure d'étain et ajouter ensuite l'hydrate d'aluminium.

Traitement des scories de fer. J. F. Prest et J. W. Cabot, à Johnstown, Pennsylvanie. — (Br. anglais 5234, du 12 mars 1901.)

Les scories moulues sont soumises à l'action d'aimants puissants qui attirent le fer. Le résidu est traité par l'acide sulfurique étendu et les sels solubles de manganèse, d'aluminium, de magnésie et de fer sont séparés par cristallisation.

Procédé pour précipiter l'or de ses solutions étendues dans le cyanure de potassium. Kemmis Betty et B Searle. — (Privilège russe 6134, du 29 décembre 1901.)

On introduit du zinc fraîchement granulé dans une solution d'un sel de plomb et, dès qu'il s'est recouvert d'un enduit de plomb, on lave à l'eau.

Sur le zinc granulé ainsi traité on laisse couler la solution d'or.

Extraction de l'or des minerais et des produits métallurgiques contenant de l'or par chlorobromuration. Société générale d'extraction d'or. — (Privilège russe 5888, du 29 octobre 1901.)

Les produits métallurgiques grillés ou non grillés sont traités par le chlore auquel on ajoute une petite quantité de brome

Procédé de récupération de l'étain. D. Browne, à Cleveland, et J. M. Neil, à Toronto. — (Br. américain 704675. — 27 juillet 1901. — 15 juillet 1902.)

Les matériaux renfermant de l'étain sont soumis à l'action d'une solution de chlorure ferrique. il y a formation de chlorure ferreux et de chlorure d'étain, on électrolyse de façon à déposer l'étain sur une cathode appropriée, tandis qu'à l'anode insoluble, la solution de chlorure ferrique est régénérée.

Procédé d'extraction de zinc et autres métaux de leurs minerais. Carl Hœpfner. à Francfort. — (Br. américain 704641. — 27 juillet 1900. — 15 juillet 1902.)

Les minerais renfermant des composés oxygénés du zinc, du cadmium, du cuivre ou du nickel, sont traités par l'acide sulfureux, l'eau et un chlorure alcalin (alcalino-terreux ?) de façon à amener les métaux du minerai à l'état de chlorures. Le sulfite alcalin formé est précipité à l'état de sulfite insoluble.

Le brevet comporte une douzaine de revendications pas toujours très claires.

Procédé de purification des mattes cuivreuses. Georges Mitchell, à Naco-Arizona. — (Br. américain 705109. — 5 septembre 1901. — 22 juillet 1902.)

Le procédé ressemble beaucoup à ceux de Manhès et de David.

Désulfuration des pyrites ou autres minerais sulfurés. A. D. Carmichael, à Broken Hill, Nouvelle-Galles du Sud. — (Br. américain 705906. — 17 mars. — 29 juillet 1902.)

Les minerais sont chauffés avec du sulfate de calcium.

Production de métaux et d'alliages au moyen d'oxydes métalliques. F. C. Weber, à Chicago, Illin. — (Br. américain 705727. — 15 avril 1901 — 29 juillet 1902.)

On dessèche soigneusement un mélange d'oxyde métallique et d'aluminium finement pulvérisé, puis on le place dans un creuset et on y fait passer un courant électrique suffisant pour provoquer la réaction de l'aluminium sur l'oxyde.

Nouvel alliage. W Pruszkowski, à Schodnica, Autriche. — (Br. américain 702996. — 5 décembre 1901. — 24 juin 1902.)

Cet alliage correspond sensiblement à la formule $Fe^2Al.Ni^{20}Al^{10}$. On peut y ajouter du chrome pour en augmenter la dureté.

Soudure pour l'aluminium. J.-C. Webster, à Philadelphie. — (Br. américain 707470. — 16 novembre 1901. — 19 août 1902.)

Cette soudure est constituée par un mélange de 5 à 6 parties d'étain, 4 à 5 parties de plomb, 4 à 6 parties d'aluminium et une partie de zinc.

Traitement des alliages en vue de l'élimination de certains métaux. G.-H. Clarner. à Philadelphie. — (Br. américain 707551. — 15 juin. — 26 août 1902.)

Dans les alliages de cuivre renfermant du zinc, ce métal peut être remplacé par du plomb, en chauffant l'alliage avec de l'oxyde de plomb, maintenu en solution par un flux convenable. Le zinc réduit l'oxyde de plomb, le plomb métallique s'allie au cuivre et l'oxyde de zinc est éliminé avec les scories.

Traitement de l'aluminium en vue de le rendre soudable. C.-P. Sörensen, à Copenhague. — (Br. américain 708840. — 24 septembre 1901 — 9 septembre 1902.)

L'aluminium est porté à une température d'environ 300° C, puis soumis à l'action d'une lessive de soude concentrée.

Traitement des métaux, avant soudure. H. Nachwitz, à Hersbruck. — (Br. américain 708788. — 28 octobre 1901. — 9 septembre 1902.)

Les métaux, avant chauffage, sont recouverts d'une couche d'aluminium, pour prévenir l'oxydation.

Perfectionnement dans la préparation du fer et de l'acier. Carborundum C°, à Niagara. — (Br. américain 708941. — 2 janvier 1901. — 9 septembre 1902.)
Au fer ou à l'acier fondu, on ajoute du silicium.

Procédé d'extraction des métaux précieux. W. Hilt, à Coles Cal., et C.-R.-E. Lane, à Ashland, Oré. — (Br. américain 707926. — 20 mars. — 26 août 1902.)
Ce procédé consiste à faire arriver dans les solutions renfermant les métaux précieux (solution de cyanure, par exemple), des vapeurs de zinc qui provoquent la précipitation de l'or et de l'argent.

Obtention directe d'acier au moyen de minerais renfermant de l'oxyde de fer. Dexter Reynolds, à Albany N.-Y. — (Br. américain 707638. — 14 mai. — 26 août 1902.)
Le minerai granulé est mélangé à du charbon également granulé, puis introduit dans un four spécial où il est soumis à l'action d'une flamme neutre ; lorsque tout l'oxyde est réduit à l'état métallique et que le métal s'est carburé, on introduit un flux approprié, on chauffe de nouveau de façon à pouvoir fondre la masse et éliminer les scories.

Traitement des minerais d'or renfermant du tellure. Walter Pethybridge, à Londres. — (Br. américain 709037. — 19 août 1901. — 16 septembre 1902.)
Les minerais finement pulvérisés sont traités par une solution de chlorure ferrique d'une densité d'environ 1,18 jusqu'à ce que tout le tellure soit entré en solution. Ou encore si les minerais renferment du fer, on les traite par l'acide chlorhydrique, de façon à former le chlorure ferrique désiré.

Traitement des minerais d'or renfermant du tellure. Walter Pethybridge, à Londres. — (Br. américain 709038. — 23 septembre 1901. — 16 septembre 1902.)
Les minerais pulvérisés sont traités par une solution de sulfate ferrique, on filtre et extrait l'or du résidu. La solution est traitée à l'ébullition par le fer métallique qui précipite le tellure avec formation de sulfate ferreux, qu'on transforme par oxydation en sulfate ferrique qui rentre dans le cycle.

Procédé au cyanure pour le traitement des minerais d'or, d'argent, etc. R.-H. Officer et C°, Salt Lake City. — (Br. américain 705698. — 10 juin 1901. — 29 juillet 1902.)
Dans la solution de cyanure qui a servi au lavage des minerais, on fait passer un courant de gaz sulfureux, il se précipite des métaux que l'on recueille et il se forme de l'acide cyanhydrique que l'on reçoit dans de la potasse caustique.

Traitement des minerais aurifères et argentifères. Sidney Trivick, à Chapham. — (Br. américain 706365. — 30 octobre 1899. — 5 août 1902.)
Pour effectuer la chloruration des minerais et rendre les métaux solubles, on se sert de deux solutions, l'une d'hypochlorite de calcium ne renfermant pas de chaux libre, l'autre d'un sel ferrique, de façon à former de l'hypochlorite de fer et du chlorure ferrique qui dégagera du chlore libre (?).

Procédé de préparation du sulfate de calcium et d'un sous-produit (magnésie). H.-H. Wing, à New-Brighton, N.-Y. — (Br. américain 712225. — 9 septembre 1901. — 28 octobre 1902.)
Ce brevet comporte de nombreuses revendications qui peuvent se résumer ainsi :
Les composés magnésiens pouvant être décomposés par l'acide sulfureux sont soumis à l'action de ce gaz, de façon à former un mélange de sulfate et de sulfite de magnésium, que, par oxydation, on transforme complètement en sulfate. Ce sulfate de magnésium est ajouté à une solution de chlorure de calcium, il y a formation de sulfite de calcium qui se précipite et de chlorure de magnésium qu'on sépare et décompose par la chaux pour former du chlorure de calcium et de la magnésie.

Procédé pour la fabrication d'alun. H.-H. Wing, à New Brighton, N.-Y. — (Br. américain 712225. — 20 septembre 1901. — 28 octobre 1902.)
Dans une solution de sulfate de cuivre tenant en suspension de l'hydrate d'aluminium, on fait arriver des vapeurs d'acide sulfureux et de l'air, il se forme du sulfate d'alumine, le cuivre est précipité par l'hydrogène sulfuré et la solution filtrée renfermant le sulfate d'alumine est additionnée d'une quantité suffisante de sulfate de potassium pour former de l'alun.

Procédé d'obtention du bleu de Prusse. Deutsche Continental gaz Gesellschaft, à Dessau. — (Br. américain 712726. — 20 juin 1901. — 4 novembre 1902.)
Les boues ferrugineuses ayant servi à la purification du gaz d'éclairage sont débarrassées par chauffage des composés ammoniacaux volatils, puis traitées par l'acide sulfurique qui transforme le sulfure de fer en sulfate, on sépare par filtration le sulfate d'ammonium formé et la boue est traitée par des agents d'oxydation.

Procédé de traitement des minerais sulfurés complexes et en particulier des minerais de zinc. J.-C. Clancy et L.-W. Marshland, à Sydney. — (Br. américains 715023 et 715024. — 16 février 1901. — 2 décembre 1902.)
Les minerais pulvérisés sont additionnés de sulfate de plomb et grillés, puis amenés encore chauds dans une cuve contenant de l'acide sulfurique.

Procédé pour l'extraction du zinc des « skimmings ». H.-C. Meister, à Saint-Louis, Mis. — (Br. américains 714502 et 714503 — 16 août. — 2 décembre 1902.)
Les composés du zinc renfermés dans ces résidus sont transformés en oxyde de zinc par les alcalis ou les terres alcalines ou bien en carbonate de zinc par traitement au carbonate de soude.

Procédé de traitement des fumées renfermant du zinc et du plomb. United States Smalting C°, Colorado. — (Br. américain 715238. — 25 mars 1901. — 9 décembre 1902.)
Les fumées renfermant du zinc et du plomb sont soumises à une température voisine du rouge sombre à l'action de l'acide carbonique, puis abandonnées au refroidissement.

Mélange à polir et souder les métaux. J.-H. Young, à Fort Wayne Ind. — (Br. américain 712230, — 10 janvier. — 28 octobre 1902.)

Dans 250 grammes d'eau, on dissout 90 grammes de cyanure de potassium, 0,70 gr. sel ammoniac et 15 grammes d'ammoniaque.

ÉLECTROCHIMIE

Procédé pour extraire électrolytiquement les métaux des minerais. Hans Albert Frasch, à Hamilton, Canada. — (Br. allemand 131415, du 18 décembre 1900.)

La solution de sels métalliques qui se forme dans l'espace anodique d'un récipient à électrolyse est conduite à travers une série de récipients analogues en vue de la saturer autant que possible de sel et ramenée finalement dans l'espace cathodique du premier récipient où les métaux le moins électropositifs se déposent. En traversant les espaces cathodiques des autres récipients, le liquide laisse déposer les métaux électropositifs dans l'ordre de leurs propriétés. Au fur et à mesure que les métaux se déposent, on ajoute dans l'espace anodique une quantité équivalente de sel métallique.

Procédé pour la précipitation électrolytique et l'amalgamage des métaux. Wihlelm Henneberg et Hermann Pape, à Hambourg. — (Br. allemand 134244, du 19 juin 1901.)

Les métaux sont précipités électrolytiquement de leurs solutions salines sur une cathode tournante, laquelle est immergée partiellement ou entièrement dans du mercure. Les métaux déposés se dissolvent dans le mercure entièrement ou en partie.

Procédé pour la production électrolytique de fer, de manganèse ou de ferromanganèse. Albert Simon, à Bordeaux. — (Br. allemand 131414, du 4 décembre 1900.)

Les oxydes de fer et de manganèse étant solubles dans le fluorure de calcium fondu, on peut se servir de la solution obtenue pour précipiter électrolytiquement le fer et le manganèse. La tension et l'intensité du courant doivent être telles que le mélange reste fluide. Si l'on choisit la composition de l'électrolyte de façon à ce que son point de fusion ne soit pas situé bien au-dessus de celui du manganèse (1300 à 1400°) ou de celui du fer (1500 à 1600°) et que l'on maintienne à peu près constante la composition de l'électrolyte en y ajoutant au fur et à mesure de nouvelles quantités d'oxydes, on peut réaliser un procédé continu. A remarquer que le silicium formé sous l'action réductrice du courant et du carbone contenu dans le bain se combine au fluor pour former un composé volatil, ce qui fait qu'il ne reste dans le métal que des quantités minimes de silicium. D'autre part, il se forme à l'anode du tétrafluorure du carbone qui agit sur les phosphures métalliques pour fournir du trifluorure de phosphore volatil.

$$2\,P^2Mn^3 + 3\,Mn + 3\,CFl^4 = 4\,PFl^3 + 3\,Mn^3C.$$

Le tétrafluorure de carbone décompose aussi la silice ou les siliciures avec formation de tétrafluorure de silicium et d'acide carbonique :

$$CFl^4 + SiO^2 = CO^2 + SiFl^4.$$

Procédé pour la production d'une électrode de platine. Maison W. C. Heraeus, à Hanau. — (Br. allemand 132588, du 22 mars 1901.)

Des fils de platine sont insérés dans un tube de verre qui contient du mercure pour assurer le contact avec le conducteur.

Procédé pour l'obtention électrolytique de l'hydroxylamine. C. F. Bœhringer et fils à Waldhof, Mannheim. — (Br. allemand 133457, du 26 juillet 1901.)

On soumet à l'électrolyse à basse température un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique en remplaçant au fur et à mesure l'acide nitrique réduit.

Procédé pour la production électrolytique des alcalis. André Brochet et Georges Ranson, à Paris. — (Br. allemand 133186, du 6 août 1901.)

Comme liquide cathodique, on emploie une solution aqueuse d'un chlorure alcalin et comme liquide anodique la même solution additionnée d'au moins 130 grammes de sulfure alcalin par litre.

Procédé pour la production électrolytique du peroxyde de plomb. Chemische Fabrik Griesheim, Elektron, à Francfort s/M. — (Br. allemand 133379, du 19 juin 1901 ; addition au brevet 124512, du 22 mars 1900.)

La cathode est séparée de l'anode au moyen d'un diaphragme, et le liquide anodique est faiblement alcalinisé par l'addition de petites quantités de liquide alcalin provenant de l'espace cathodique.

Procédé pour carboniser la surface des objets en fer et en acier au moyen d'un courant électrique. Cleland Davis, à Washington. — (Br. allemand 134356, du 12 novembre 1901.)

On fait éclater un arc voltaïque entre une électrode de charbon et l'objet à traiter dans un espace hermétiquement clos et à l'abri de l'oxygène.

Procédé pour obtenir des dépôts métalliques très compacts et homogènes par voie électrolytique. Dr G. Langbein et Cie, à Leipsick-Sellerhaufen. — (Br. allemand 134736, du 30 janvier 1901.)

On peut employer l'acide éthylsulfurique comme électrolyte et le métal à précipiter comme anode, ou électrolyser directement l'éthylsulfate métallique voulu seul ou en présence d'autres éthysulfates.

Procédé pour purifier l'aluminium par voie électrolytique. The Pittsburgh Reduction Company, à Pittsburg. — (Br allemand 133909, du 24 avril 1901.)

L'aluminium est employé à l'état fondu comme anode dans l'électrolyse d'un fluorure double d'aluminium et de sodium ou d'un autre métal qui est plus électropositif que l'aluminium.

Procédé pour extraire le soufre des minerais de soufre et des sulfures métalliques par électrolyse ignée. James Swinburne, à Londres. — (Br. allemand 134734, du 18 juin 1898.)
Le minerai est soumis à l'électrolyse dans un bain de chlorure métallique fondu. Le chlore du chlorure métallique attaque le minerai avec formation de chlorure et mise en liberté de soufre.

Procédé pour la production électrolytique de chlorates et de perchlorates. Pierre Lederlin, à Chedde, France. — (Br. allemand 136678, du 12 avril 1901.)
L'électrolyse des chlorures est effectuée en présence de bichromates.
A cet effet, les chromates ajoutés au bain sont traités par la quantité voulue d'acide chlorhydrique.

Procédé pour l'obtention d'oxygène et d'hydrogène comprimé par l'électrolyse de l'eau. C. Westphal, à Steglitz, près Berlin. — (Br. allemand 135615, du 6 avril 1900.)
Les gaz qui se forment dans l'électrolyse de l'eau sont conduits dans des récipients et comprimés par un dégagement électrolytique continu. Pour éviter la polarisation, les électrodes sont constamment débarrassées des bulles d'air qui y adhèrent.

Procédé pour précipiter l'albumine des sucs sucrés par voie électrolytique. Dr Heinrich Aschermann, à Kassel. — (Br. allemand 131894, du 2 décembre 1900.)
On électrolyse le suc sucré au moyen d'électrodes en sulfure de fer ce qui aurait pour résultat de précipiter l'albumine à l'état inaltéré.

Procédé pour précipiter électrolytiquement et rendre compact le zinc. Ludwig Mond, à Londres. — (Br. allemand 134862, du 9 août 1901.)
Le zinc qui se dépose est comprimé entre cathodes tournantes.

Procédé électrolytique pour précipiter des métaux ou des alliages sur d'autres métaux. J. Meurant, à Arlon, Belgique — (Br. anglais 21149, du 22 novembre 1900.)
Le bain électrolytique est additionné de différents hydrates de carbone pour la longue nomenclature desquels nous renvoyons le lecteur au brevet original.

Electrométallurgie du zinc, etc. C.-J. Tossizza, à Paris. — (Br. américain 703857. — 6 août 1901. 1er juillet 1902.)
Dans l'électrolyse des métaux tels que le nickel, cobalt, le cadmium et le zinc, on arrive à réduire considérablement le voltage, en utilisant l'acide sulfureux comme dépolarisant. On se sert pour l'électrolyse d'un sel de zinc, par exemple, d'anodes solubles de cuivre, il se forme le sel de cuivre correspondant qu'on électrolyse ensuite, pour reformer les anodes en solution chargée d'acide sulfureux.

Réduction des oxydes métalliques dans un four chauffé électriquement. Ramon C. Contardo. à Sèvres. — (Br. américain 705651. — 1er décembre 1897. — 29 juillet 1902.)
La partie inférieure d'une colonne de minerais ou oxydes métalliques est chauffée par un arc électrique, agissant non par contact, mais par connexion et radiation, en même temps on fait passer de bas en haut un courant de gaz carburant en quantité juste suffisante pour fournir au minerai le carbone nécessaire.

Purification électrolytique des oxydes d'aluminium. Charles M. Hall, Niagara Falls. — (Br. américain 706553. — 10 août 1901. — 12 août 1902.)
La bauxite ou tout autre oxyde d'aluminium impur est traitée dans un four électrique en présence d'un réducteur, il y a fusion partielle et séparation des impuretés avec formation d'alliages.

Obtention d'engrais phosphaté soluble au moyen de l'apatite. J.-G. Wiborgh et W. Palmaer, à Stockholm. — (Br. américain 707886. — 22 octobre 1900. — 26 août 1902.)
Dans une cellule électrolytique on décompose un sel soluble dégageant à l'anode un acide dont le sel de chaux est soluble, tandis qu'il se forme à la cathode un hydrate basique. Le phosphate est dissous dans l'acide, puis précipité sous une forme plus soluble par le liquide alcalin de la cathode.

Perfectionnement au procédé de décomposition électrolytique des sels. E. Edser et M. Wildermann, à Londres. — (Br. américain 709971. — 28 mars 1901. — 30 juillet 1902.)
On augmente la vitesse de décomposition de l'amalgame alcalin en l'électrolysant séparément avec des anodes de charbon.

Séparation électrolytique du cuivre et du nickel. Canadian Copper Co Cleveland, Ohio — (Br. américain 714861. — 19 septembre. — 2 décembre 1902.)
En résumé, ce procédé consiste à électrolyser une solution renfermant du chlorure de cuivre et du chlorure de nickel, de telle façon que le cuivre seul soit déposé électrolytiquement et qu'il reste dans le bain du chlorure de nickel.

Procédé électrolytique pour la préparation de l'aluminium. G. Taddei, à Turin, représentant la Societa Italiana di applicazioni elettriche. — (Br. américain 715626. — 13 décembre 1901. — 9 décembre 1902.)
On décompose du chlorure de sodium (probablement par électrolyse du sel fondu), le chlore est envoyé sur un mélange d'alumine et de charbon, il se forme de l'oxyde de carbone et du chlorure d'aluminium que l'on décompose au moyen de sodium métallique. Le procédé est continu.

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé pour la production de sulfate de soude et de gaz chlorhydrique concentré. K. Œhler, à Offenbach s/M. — (Br. allemand 136998, du 20 avril 1901.)
Un mélange intime de chlorure de sodium finement pulvérisé et de bisulfite de soude est chauffé en vase clos muni de tuyaux d'abduction à une température suffisamment élevée pour déterminer la décomposition.

Procédé pour la production de lessives de chlorure de zinc. Wesenfeld, Diesse et Cie, à Langerfeld, près Barmen-Rittershausen. — (Br. allemand 136521, du 4 juillet 1901.)

Des solutions de chlorure ferreux sont additionnées de carbonate, de sulfure ou d'oxyde de zinc et traitées par un courant d'air.

Procédé pour la production de chlorure de thionyle. Dr Wilhelm Majert, à Berlin. — (Br. allemand 136870, du 18 décembre 1901.)

On fait agir de l'anhydride sulfurique sur le soufre bichloré à une température inférieure au point de fusion du soufre ou sous pression.

Procédé pour purifier le bicarbonate de soude obtenu au moyen de l'acide carbonique qui se dégage dans les processus de fermentation. Dr Reinhold Kusserow, à Berlin. — (Br. allemand 136999, du 1er août 1901.)

Le bicarbonate est séparé d'avec la liqueur mère et traité en vase clos à 40° par une solution saturée de bicarbonate de soude et un courant d'acide carbonique sous pression.

Procédé pour la production de solutions d'acide titanique dans l'acide lactique, soit de combinaisons d'acide titanique et d'acide lactique. Dr Carl Dreher, à Fribourg en Brisgau. — (Br. allemand 136009, du 13 octobre 1901.)

L'acide titanique en solution chlorhydrique ou oxalique est traité par le lactate d'une base qui ne précipite ni par l'acide chlorhydrique, ni par l'acide oxalique. En neutralisant ou évaporant l'acide en excès, on peut obtenir des sels neutres.

Procédé pour l'obtention de composés doubles de lactate d'antimoine et de lactates alcalins ou alcalino terreux. Actien-Gesellschaft der Revaler Chemischen Fabrik Richard Mayer, à Reval, Russie. — (Br. allemand 136135, du 17 avril 1901.)

On obtient des lactates d'antimoine solubles en faisant agir l'antimoine métallique en poudre sur les lactates alcalins ou alcalino-terreux en présence d'un courant rapide d'air.

Procédé pour la production d'une solution de sulfate de zinc au moyen de minerais sulfurés mixtes. J. W. Worsey, à Saint-Helens et J. H. Lancashire, à Londres. — (Br. allemand 135056, du 22 décembre 1900.)

Le minerai désulfuré et transformé en un mélange de sulfates est calciné dans un four à mouffle en présence de chaux vive et de nitrate de soude, pour insolubiliser ou chasser les impuretés qui accompagnent le zinc. Le nitrate de soude est transformé en sulfate et contribue à faciliter l'extraction du sulfate de zinc par l'eau.

Procédé pour la production de sulfates métalliques au moyen de sulfures métalliques. Otto Meurer, à Cologne. — (Br. allemand 135182, du 25 décembre 1901 ; addition au brevet 120822, du 16 mai 1898.)

Le procédé décrit dans le brevet principal, et consistant à calciner les sulfures métalliques en présence de bisulfure de fer avec les polysulfures alcalins ou les sulfates alcalins en présence de charbon et à exposer ensuite le produit à l'action de l'air, peut aussi être employé avec les minerais à moitié traités mais contenant encore des composés sulfurés.

Procédé pour la fabrication d'acide sulfurique fumant et d'acide sulfurique ordinaire, pratiquement exempts de fer, au moyen d'anhydride sulfurique, dans des appareils à absorption en fer. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 133247, du 23 décembre 1900.)

L'absorption est effectuée au moyen d'acide sulfurique fumant contenant plus de 27 % d'anhydride sulfurique. Le produit exempt de fer ainsi obtenu peut être étendu d'eau dans un récipient qui n'est pas en fer.

Procédé pour l'extraction du cyanure des masses qui s'obtiennent dans la production synthétique des cyanures. Stassfurter Chemische Fabrik vormals Forster et Grüneberg, Actien-Gesellschaft, à Stassfurt. — (Br. allemand 133259, du 1er mai 1900.)

Les masses aussitôt obtenues sont introduites dans une série de récipients hermétiques et arrangés en batterie, où elles sont soumises à l'extraction méthodique à l'abri de l'air.

Procédé pour utiliser les résidus de la fabrication de cellulose par le procédé au sulfite, avec extraction du soufre. Wilhelm Trippe, à Essen. — (Br. allemand 133312, du 15 mars 1901.)

Les lessives résiduaires sont évaporées après addition de substances organiques en vue d'abaisser la température de décomposition des composés sulfurés (?) et pour préserver le résidu de la carbonisation.

Procédé pour l'obtention de matériaux pour agglomérer des briquettes au moyen de lessives résiduaires de la fabrication de cellulose par le procédé au sulfite. Dr Ernst Trainer, à Bochum. — (Br. allemand 136322, du 2 octobre 1900.)

Les lessives résiduaires sont évaporées à consistance sirupeuse et se prennent en refroidissement en une masse comparable à de la poix.

Procédé pour réactiver le contact de platine dans la fabrication de l'anhydride sulfurique par le procédé de contact. Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, à Hœchst s/M. — (Br. allemand 135887, du 7 février 1902.)

Le contact de platine « empoisonné » par l'arsenic est régénéré en injectant de la vapeur d'eau dans les gaz de grillage jusqu'à ce que les gaz qui sortent de l'appareil de contact soient exempts d'arsenic.

Procédé de fabrication d'anhydride sulfurique. VEREIN CHEMISCHER FABRIKEN IN MANNHEIM et Adolf CLEMM, à Mannheim — (Br. allemand 136134, du 13 décembre 1899.)

Le procédé consiste à employer successivement, comme substance de contact, l'oxyde de fer et le platine avec intercalation d'un appareil à filtrer, pour protéger le contact de platine.

Procédé pour l'obtention de sel marin pur à l'état granulé et non hygroscopique. Graham FORESTER, à Swansea, Angleterre. (Br. allemand 134233, du 29 mai 1901.)

Le sel impur est évaporé en vase clos sous pression et les vapeurs salines amenées dans une chambre considérablement plus froide où elles se condensent rapidement.

Procédé pour la concentration des acides et notamment de l'acide sulfurique. COMMANDIT-GESELLSCHAFT FÜR DEN BAU VON FEUERUNGS VERDAMPF UND TROCKEN-ANLAGEN, L. KAUFMANN et Cie, à Aix la-Chapelle. — (Br. allemand 134773, du 23 juillet 1901 ; addition au brevet 129871, du 25 août 1900.)

Le procédé protégé par le brevet 129871 se prête aussi à la concentration des acides et en particulier à celle de l'acide sulfurique.

Procédé pour la production d'antimoniates alcalins. Dr Rudolf RICKMANN, à Kalk près Cologne. — (Br. allemand 134774, du 14 août 1901.)

En ajoutant au mélange qui sert à la production d'antimoniates alcalins (antimoine ou son oxyde, alcali caustique, salpêtre) des substances qui n'entrent pas en réaction (chlorures ou sulfates alcalins), on obtient les antimoniates alcalins à l'état d'une masse blanche et amorphe.

Procédé pour l'obtention d'acide carbonique pur et de sulfite de soude au moyen de carbonate de soude. Henry HOWARD, à Brooklyn, Etats-Unis. — (Br. allemand 135552, du 13 octobre 1900 ; addition au brevet 132623, du 13 juin 1900.)

Au lieu de soustraire à l'opération une partie de la solution de bisulfite formée, on élimine une partie de la solution obtenue de sulfite neutre.

Procédé pour extraire les composés azotés basiques des mélanges gazeux humides. Dr A. KOLLREPP, à Berlin. — (Br. allemand 134775, du 3 mai 1901.)

Sans soumettre les mélanges gazeux à une condensation, on les fait passer sur de la tourbe chauffée qui retient les composés azotés.

Procédé pour retirer l'acide ellagique des matières premières qui en contiennent. CHEMISCHE FABRIK Dr Adolf HEINEMANN, à Eberswalde. — (Br. allemand 133458, du 11 septembre 1901.)

Le résidu de l'extraction par l'eau est chauffé avec l'acide sulfurique étendu, le résidu est séparé par le filtre, bouilli avec de la soude caustique, la solution obtenue renfermant l'acide ellagique à l'état de sel sodique est traitée par le chlorure d'ammonium et le sel ammonique déposé est décomposé par un acide minéral.

Procédé pour décomposer le carbonate double de potasse et de magnésie qui s'obtient comme produit intermédiaire dans la fabrication de la potasse par le procédé à la magnésie. DEUTSCHE SOLVAY-WERKE, ACTIEN GESELLSCHAFT, à Bernburg. — (Br. allemand 135329, du 6 octobre 1901.)

Le carbonate double de potasse et de magnésie est mis en suspension dans l'eau ou dans une lessive étendue de carbonate de potasse et traitée à une température au-dessous de 20° par une quantité de magnésie exactement suffisante pour neutraliser l'acide carbonique du bicarbonate, d'après l'équation :

$$2(MgCO^3 . HKCO^3, 4 H^2O) + MgO + H^2O = 2(MgCO^3, 3 H^2O) + MgCO^3, 4 H^2O + K^2CO^3.$$

On obtient ainsi une solution concentrée de carbonate de potasse et du carbonate de magnésie qui entre facilement en réaction.

Procédé pour l'obtention de l'oxyde de baryum et de l'oxyde de strontium. Dr Albert R. FRANK, à Charlottenburg. — (Br. allemand 135330, du 6 janvier 1901.)

Les sels de baryum ou de strontium sont soumis à l'action des carbures des mêmes métaux (?).

Procédé pour la production de cyanures alcalins. Dr Louis ROEDER, à Vienne, et Dr Heinrich GRÜNWALD, à Ober-Laa, près Vienne. — (Br allemand 134102, du 24 mars 1901.)

On fait passer du gaz cyanhydrique seul ou en présence d'acide carbonique ou d'un autre gaz indifférent par rapport aux alcalis carbonatés sur du carbonate de potasse ou de soude porté à une température située au-dessous du point de fusion du carbonate, mais au-dessus de celui du cyanure correspondant.

Procédé pour l'obtention d'ammoniaque au moyen de sels cyanamidés. Dr Adolph FRANK, à Charlottenburg. — (Br. allemand 134289, du 25 novembre 1900)

Les sels cyanamidés sont soumis à l'action de la vapeur d'eau à haute température éventuellement sous pression.

Procédé pour l'obtention simultanée de bichromate de soude et de bicarbonate de soude. Peter SPENCER et Fils, à Manchester. — (Br. allemand 133736, du 2 mai 1891)

On traite une solution de chromate de soude par l'ammoniaque et l'acide carbonique jusqu'à ce que la moitié du sodium soit précipitée à l'état de bicarbonate Après avoir séparé par filtration le précipité de bicarbonate de soude, on chauffe la solution contenant le chromate d'ammoniaque et du chromate de soude. L'ammoniaque est éliminée, et il reste une solution de bichromate de soude

Procédé pour dissoudre l'oxyde de chrome calciné dans les acides en vue de l'obtention des sels correspondants. Dr Julius WEISE, à Wiesbaden.— (Br allemand 134103, du 16 juin 1901.)

La solution est opérée en présence d'une petite quantité d'acide chromique.

Procédé pour l'obtention d'éthers isocyaniques. Vereinigte Chinafabriken Zimmer et Cie, à Francfort s/M. — Br. allemand 133760, du 8 octobre 1901.)

Les sels d'amines primaires aromatiques sont chauffés avec du phosgène en présence d'un liquide inerte et sous pression. Les isocyanates s'obtiennent ainsi à l'état pur et avec un bon rendement.

Procédé pour retirer les composés sulfurés, en particulier le sulfure de carbone et le thiophène des produits provenant de la distillation de la houille. Dr Carl Lehwalbe, à Darmstadt. — (Br. allemand 133761, du 10 décembre 1901.)

On fait agir sur les produits de distillation de l'ammoniaque en présence d'eau. Il se forme des gouttelettes huileuses qui se déposent. La benzine est ainsi débarrassée du sulfure de carbone et ne donne plus la réaction de l'isatine, même par un traitement énergique à l'ammoniaque.

Procédé pour l'obtention de noir de fumée au moyen de goudron. Kölner Ruysfabriken, Actien-Gesellschaft, à Cologne. — (Br. allemand 133270, du 28 mars 1901.)

On brûle le goudron dans un cylindre tournant. La partie non brûlée s'écoule par un tuyau d'abduction.

Procédé pour l'obtention d'un hydrate de plomb particulièrement apte à être transformé en blanc de plomb. Dr K. Peters, à Jugenheim — Br. allemand 133316, du 1er mai 1901.)

On précipite les sels plombiques en solution, non pas par la potasse ou la soude, mais par l'ammoniaque.

Procédé pour la production de blanc de plomb. R. Haack, à Godesberg. — (Br. allemand 133425, du 27 juin 1901.)

On traite l'oxyde de plomb par l'acétate d'ammoniaque, dans la proportion de 9,5 p. d'acétate pour 100 parties d'oxyde, et l'on chauffe pour chasser l'ammoniaque. La solution obtenue qui renferme le tiers du plomb à l'état d'acétate normal et les deux tiers à l'état d'acétate basique est précipitée par le carbonate d'ammoniaque.

Procédé pour décolorer les lessives brutes de sulfure de baryum. Chemische Fabrik Flörsheim, Dr H. Noerdlinger, à Flörsheim. — (Br allemand 133691, du 16 avril 1901.)

Les lessives de sulfure de baryum sont additionnées de corps réducteurs (aldéhyde formique, essence de térébenthine) en solution aqueuse ou alcoolique. Les solutions ainsi traitées sont conservées sous une couche d'huile.

Procédé pour la production du sulfate diméthylé ou diéthylé. E. Merck, à Darmstadt. — (Br. allemand 133542, du 28 avril 1901.)

On fait agir l'anhydride sulfurique, en l'absence totale d'acide sulfurique hydraté, sur de l'alcool méthylique ou éthylique au dessous de 0° et l'on soumet le produit à la distillation dans le vide.

Procédé pour l'obtention de ω-cyanméthylaniline et de ses dérivés. Badische Anilin-und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br allemand 132621, du 13 juillet 1901.)

Le composé d'aldéhyde formique et d'aniline ou d'une autre amine aromatique est traité par une solution de bisulfite de soude et le dérivé bisulfitique formé est décomposé par le cyanure de potassium en solution aqueuse.

La réaction se produit suivant l'équation :

$$C^6H^5.\ Az : CH^2 + H.\ SO^3Na = C^6H^5.\ AzHCH^2.\ SO^3Na$$

$$C^6H^5.\ AzH.\ CH^2.\ SO^3Na + KCAz = KNaSO^3 + C^6H^5.\ AzH.\ CH^2.\ CAz.$$

Procédé pour la production d'acide cyanhydrique ou de cyanures. Dr Louis Roeder, à Vienne. et Dr Heinrich Grünwald, à Ober-Laa, près Vienne. — (Br. allemand 132299, du 24 mars 1901.)

On fait passer du protoxyde d'azote (1 molécule) et de l'ammoniaque (2 molécules) sur du charbon ou du coke ardent.

Procédé pour l'obtention de sulfure de zinc au moyen de solutions ammoniacales de zinc, avec production simultanée de cyanure d'ammonium. Albert Vita, à Friedenshüte. — (Br. allemand 132916, du 18 octobre 1900.)

On fait passer des gaz contenant de l'hydrogène sulfuré et des composés cyanogénés dans une solution ammoniacale de sels de zinc d'une manière suffisamment lente pour que le cyanure de zinc formé en premier lieu puisse se transformer en sulfure. On opère à basse température.

Procédé pour la production d'anhydrides d'acides de la série grasse, en particulier d'anhydride acétique au moyen de sels correspondants et de chlorure de soufre. Dr Henri Kessler, à Paris. — (Br. allemand 132605, du 11 novembre 1900.)

On chauffe le mélange de sels et de chlorure de soufre dans le vide dans un récipient muni d'un appareil à reflux et, la réaction terminée, on fait distiller le produit dans le vide.

Procédé pour la production d'acide carbonique pur à côté de bisulfite de soude et de carbonate de soude. Henri Howard, à Brooklyn, Etats-Unis. — (Br. allemand 132623, du 13 juin 1900.)

Le carbonate de soude est décomposé par une solution de bisulfite de soude qui s'obtient en saturant une solution de sulfite neutre par les gaz des fours à pyrite. Une partie de la solution de bisulfite est soustraite à l'opération.

Procédé pour l'obtention de cyanures alcalins au moyen de cyanures métalliques. The British Cyanides Company, à Oldbury, Angleterre — (Br. allemand 132294, du 20 avril 1901.)

On chauffe les cyanures métalliques en présence d'hydrogène sec et l'on fait passer le gaz cyanhydrique formé dans une lessive caustique.

Procédé pour la production de barres de sulfure de cuivre pour piles thermiques. Eugène Hermite et Charles-Friend Cooper, à Paris. — (Br. allemand 132476, du 3 février 1891.)

Les barres de sulfure de cuivre fondues sont exposées à l'action des vapeurs de soufre et calcinées à l'abri d'air. Les vapeurs de soufre qui se dégagent sont absorbées par des feuilles de cuivre que l'on place à côté des barres. Pour augmenter la résistance des barres de sulfure de cuivre à l'action des agents, on y incorpore lors de la fusion une quantité déterminée de sulfure de fer.

Procédé pour la production de peroxyde de calcium hydraté. Georges-François Jaubert, à Paris. — (Br. allemand 132706, du 14 juin 1900.)

On fait agir le peroxyde de sodium hydraté en solution aqueuse sur de la chaux éteinte ou un lait de chaux sur le peroxyde de sodium hydraté, et on décante la soude caustique formée.

Procédé pour transformer le sulfate de strontium ou autres sulfates peu solubles dans les carbonates correspondants. Dr Fritz Gartner, à Uelzen. — (Br. allemand 131566, du 5 avril 1901.)

Le sulfate est porté dans une solution d'un sel alcalin décomposable par l'acide carbonique et le mélange est traité par un courant d'acide carbonique. On emploie de préférence le phénolate de soude.

Procédé pour l'obtention de carbone finement divisé. Electricitats Actien-gesellschaft, vormals Schuckert et Cie, à Nürenberg. — (Br. allemand 132836, du 7 mars 1901.)

On fait chauffer de l'acétylène en présence d'un hydrocarbure halogéné. A côté de noir de fumée, l'on obtient des acides halogénés.

Procédé pour la production simultanée d'ammoniaque et de gaz de chauffage. Robert Thomson, à Glasgow. — (Br. allemand 135025, du 8 juillet 1900.)

Le gaz de chauffage est produit dans un générateur divisé en trois zones dont la moyenne reçoit un courant de vapeur surchauffée qui transforme les composés azotés de la houille en ammoniaque. La zone supérieure est refroidie par la vapeur humide, ce qui diminue la décomposition de l'ammoniaque formée.

Procédé pour l'obtention directe d'acide borique chimiquement pur. Dr A. Partheil, à Bonn et Dr Johannes Rose, à Cologne. — (Br. allemand 136181, du 22 septembre 1901.)

L'acide borique est extrait par l'éther, le chloroforme ou l'éther acétique.

Procédé pour l'obtention d'alumine pure au moyen de bauxite. Charles-Martin Hall, à Niagara-Falls, Etats-Unis. — (Br. allemand 135553 du 15 août 1900.)

La bauxite est mélangée avec du charbon et chauffée en four électrique jusqu'à réduction de l'acide titanique, de la silice et de l'oxyde de fer. Le titane et le silicium forment un alliage avec le métal lourd, alliage qu'il est facile de séparer d'avec l'alumine purifiée. Si la quantité de fer contenue dans la bauxite n'est pas suffisante pour former un alliage avec le titane et le silicium, il faut ajouter au mélange la quantité voulue d'un métal lourd.

Procédé pour la production de solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène au moyen de peroxyde de sodium. Paul-Léon Hulin, à Paris. — (Br. allemand 132090, du 15 mars 1901.)

Le peroxyde de sodium est dissous dans une solution d'acide fluorhydrique et le fluorure de sodium formé est éliminé au moyen d'une solution de fluorure d'aluminium.

Préparation de peroxydes. R. Wolffenstein, à Berlin. — (Br. anglais 754, du 11 janvier 1901.)

Les peroxydes de zinc et de magnésium s'obtiennent en faisant agir du peroxyde d'hydrogène sur des sels de zinc ou de magnésium en solution alcaline Si la quantité est juste suffisante pour précipiter le sel, il se forme des sels peroxydes basiques. Pour obtenir les peroxydes à l'état finement divisé on y incorpore de l'alumine. Le peroxyde de cadmium s'obtient de la même manière que les deux peroxydes susnommés.

Production d'acide sulfurique anhydre. H. Rabe, à Saint-Pétersbourg. — (Br. anglais 3327, du 15 février 1901.)

Les gaz servant à la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé de contact sont soumis à une épuration avant d'être séchés et amenés dans l'appareil de contact. Ils sont d'abord refroidis à une température au-dessous de 100° dans une tour semblable aux tours Glover et ensuite filtrés sur des matériaux granulés.

Récupération de l'étain des objets de fer étamés. B. A. Bergmann, à Nyfors. — (Br. Suédois 14156, du 12 juin 1901.)

Le fer étamé est introduit dans un récipient, dont les parois sont formées par un métal plus électropositif que l'étain. Le récipient est rempli de soude caustique et renferme un dépolarisateur (oxyde de cuivre. Il se produit un courant électrique et l'étain se sépare à l'état de stannate alcalin. Par un courant d'acide carbonique, on précipite l'étain, à l'état d'hydrate stannique Celui-ci est dissous dans un acide et l'étain métallique est précipité par un courant électrique.

Production de couleurs à base de fer et de chrome. A. Haagen, à Cologne. — (Br. anglais 7560, du 12 avril 1901.)

On obtient ces couleurs en faisant agir l'acide chromique ou ses sels en solution alcaline sur des sels de fer, le chrome est précipité en totalité.

Production de corps de contact pour les procédés catalytiques, notamment pour la fabrication de l'acide sulfurique. Badische Anilin-und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. anglais 10729, du 23 mai 1901.)

Les oxydes de chrome, de fer ou de cuivre ou des mélanges de ces oxydes sont recouverts d'une couche de platine. Les oxydes doivent être exempts d'arsenic.

Procédé pour diminuer la solubilité du plomb dans les acides et autres composés chimiques H. Leyendecker, à Cologne. — (Br. allemand 2756, du 8 février 1901.)
Le plomb est allié à de petites quantités de cuivre ou d'antimoine et de cuivre.

Production de saccharine ou d'un produit intermédiaire. J. Volmar, à Kassel. — (Br. anglais 6537, du 28 mars 1901.)
On obtient l'orthosulfotoluène chloré en traitant le toluène par l'acide sulfurique fumant et mélangeant le produit avec l'acide chlorosulfonique Les produits chlorés ortho et para sont précipités par l'addition d'eau et séparés par cristallisation.

Procédé pour la production du borax. J. de Vischère. — (Privilège russe 5938, du 30 octobre 1901.)
Les minéraux contenant de l'acide borique sont décomposés par le carbonate ou le bicarbonate d'ammoniaque, et le borate d'ammoniaque obtenu est à son tour décomposé par le chlorure de sodium.

Composé cyanuré destiné à remplacer les cyanures alcalins. G. Erlwein et A. Frank, à Berlin — (Br. américain 708333. — 27 février. — 2 septembre 1902.)
On chauffe un mélange de cyanamide de calcium, de charbon et de chlorure de sodium, jusqu'à fusion complète, il en résulte une masse formée de cyanure de calcium et de chlorure de sodium, qui peut être employée en lieu et place de cyanures alcalins.

Séparation du cyanure de sodium. Rœssler et Hasslacher Chemical C°, à New-York. — (Br. américain 708079. — 4 février 1899. -- 2 septembre 1902.)
Le mélange de cyanure et de carbonate de sodium est traité par une quantité d'eau insuffisante pour dissoudre tout le cyanure, le liquide obtenu sert à lixivier une nouvelle quantité de mélange, le carbonate qui était entré en solution est remplacé par du cyanure et la liqueur, par refroidissement, dépose des cristaux de cyanure de sodium que l'on fond à 33° C,, de façon à obtenir ce sel à l'état anhydre.

Obtention de cyanate de potassium. Sylvester Zuckschwerdt, à Leopoldshall. — (Br. américain 709570. — 4 juin 1900 — 23 septembre 1902.)
Le mélange de sels, résultant de la formation synthétique de cyanogène, est lixivié à une température inférieure à 66° C., avec une quantité d'eau juste suffisante pour dissoudre le carbonate. Le mélange de cyanure et de cyanate qui reste est ensuite traité à une température inférieure à 5° C, par de l'eau qui dissout le cyanure et laisse indissous le cyanate.

Obtention de cyanure de sodium. Rœssler et Hasslacher Chemical C°, à New-York. — (Br. américain 711910. — 11 mars. — 21 octobre 1902.)
Même processus que dans le brevet ci-dessus n° 708079.

Traitement des minerais d'alumine siliceux. Adolf Kayser, à Buffalo. — (Br. américain 708561. — 5 septembre 1901. — 9 septembre 1902.)
Des minerais renfermant environ 18 % d'alumine, 28 % de silice et 54 % de chaux, sont additionnés de carbonate de sodium (34 parties pour 100 parties de minerai) le mélange est chauffé, puis lixivié et l'alumine précipitée de la solution.

Obtention de peroxyde de magnésium. Frid. Elias, à Berlin. — (Br. américain 709086. — 24 février. — 16 septembre 1902.)
On fait réagir le peroxyde de baryum hydraté sur une solution légèrement acidulée de chlorure de magnésium.

Manufacture d'alliages des métaux alcalins. G.-F. Jaubert, à Paris. — (Br. américain 709489. — 23 février 1901. — 23 septembre 1902.)
Ce procédé consiste à chauffer dans le vide et à une température de 200 à 300° C. un mélange de potassium et de soude caustique.

Peroxyde de sodium compressé. G.-F. Jaubert, à Paris. — (Br. américain 709490. — 23 avril 1901. — 23 septembre 1902.)
On fait par compression des pastilles ou des tablettes avec un mélange de peroxyde de sodium et d'un autre sel pulvérisé.

Obtention de blanc de plomb. J.-W. Bailey, Jersey city. — (Br. américain 709957. — 14 mars 1901. — 30 septembre 1902.)
Du plomb finement pulvérisé est traité par un courant d'air chargé d'acide carbonique et d'acide acétique

Hydrosulfites alcalins cristallisés. Badische anilin und Soda fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 711377. — 20 décembre 1899. — 14 octobre 1902.)
Lorsqu'on ajoute du sel marin à une solution d'hydrosulfite alcalin, il se forme des cristaux prismatiques réfractant la lumière. 100 centimètres cubes de solution à 17° B° renfermant 9 grammes de ce sel. Il peut se conserver pendant 24 heures dans un air sec et à une température de 17° C.

Procédé de clarification des solutions renfermant des acides libres ou des sels acides. H. Kaserer à Vienne — (Br américain 713646. — 9 octobre 1900. — 18 novembre 1902.)
On ajoute à la liqueur un composé de caséine décomposable par les acides et on filtre.

Procédé pour éliminer l'acide sulfurique des eaux. Hans Reisert, à Cologne. — (Br. américain 713800 — 3 février. — 18 novembre 1902.)
On fait passer l'eau sur une masse pulpeuse renfermant du carbonate de baryte pulvérisé.

Procédé de transformation du sulfate de plomb en carbonate de plomb. A.-S. Kamage, à Cleveland. — (Br américain 715214. — 24 mars. — 2 décembre 1902.)

Ce procédé, qui n'est pas précisément nouveau, consiste à traiter le sulfate de plomb par un carbonate alcalin en solution.

Procédé de préparation du sulfate de magnésie. H.-H. Wing, à New Brighton, N.-Y. — (Br. américain 714984. — 6 septembre 1901. — 2 décembre 1902.)

Les composés de magnésium susceptibles d'être décomposés par l'acide sulfureux sont soumis à l'action de ce gaz ; en présence d'air et d'humidité, il se forme du sulfite et du sulfate de magnésium. Le sulfate peut être éliminé par dissolution dans l'eau et le sulfite transformé en sulfate par oxydation. Le sulfate peut être ajouté à du chlorure de calcium pour former du sulfite de calcium insoluble et du chlorure de magnésium qui, traité par la chaux, fournit de la magnésie et du chlorure de calcium.

Procédé d'obtention d'alun de sodium. J.-F. White, Buffalo, N.-Y. — (Br. américain 714846. — 2 mai. — 2 décembre 1902.)

On ajoute de l'alumine au bisulfate de sodium résultant de la préparation de l'acide nitrique, puis assez de sulfate d'alumine pour former l'alun, on fait bouillir, amène la solution à consistance sirupeuse et abandonne au repos.

Procédé de préparation d'oxygène pur. Charles Charlopsin, à Paris. — (Br. américain 713602. — 5 avril 1899. — 18 novembre 1902.)

Ce procédé peut se résumer ainsi : on dissout sous pression de l'acide chlorhydrique pour le séparer d'autres produits auxquels il pourrait être mélangé. On le gazéifie de nouveau, y ajoute de l'air et le mélange surchauffé est envoyé sur du chlorure de cuivre, il se forme du chlore et d'autres gaz, on soumet le tout à une forte pression qui liquéfie le chlore. Ce chlore mélangé à de la vapeur surchauffée produit de l'oxygène et de l'acide chlorhydrique qu'on sépare de l'oxygène par dissolution dans l'eau.

Procédé pour l'utilisation du bisulfate de sodium provenant de la fabrication de l'acide nitrique. L. Cheeseman, à Alexandrie Vi. — (Br. américain 714145. — 15 février. — 25 novembre 1902.)

On dissout le sel dans l'eau et précipite l'acide libre sous forme de sulfate de calcium par addition de chaux, l'oxyde de fer est précipité également par la chaux et après filtration, on ajoute à la liqueur du sulfure de baryum qui précipite l'acide sulfurique combiné sous forme de blanc fixe.

Procédé d'obtention d'acides organiques de la série grasse. H. Von Hochstetter, à Troppau. — (Br. américain 714484. — 7 mars — 25 novembre 1902.)

Ce procédé consiste à faire réagir, par exemple, de l'acide chlorhydrique gazeux sur de l'acétate de sodium à une température supérieure au point d'ébullition de l'acide acétique

Extraction du brome des saumures qui en renferment. Dow Chemical C°, Midland Mich. — (Br. américain 714160. — 7 décembre 1900. — 25 novembre 1902.)

La saumure est oxydée, les gaz sont envoyés sur de la saumure qui absorbe une partie du chlore et s'enrichit en brome (?)

Production d'oxalates. A. Wiens, à Bitterfeld. — (Br. américain 714347. — 25 août. — 25 novembre 1902.)

On chauffe à une température de 360 à 410° C. un mélange de formiates et d'oxalates.

Production des sulfocyanures au moyen du gaz. The Britisch Cyanides C°, à Oldbury. — (Br. américain 705152. — 30 décembre 1901. — 22 juillet 1902.)

Les gaz contenant de l'ammoniaque et du cyanogène sont amenés, dans des scrubbers appropriés, en contact avec de l'eau tenant du soufre en suspension, le lavage est méthodique et dans le dernier scrubber, on absorbe dans de l'eau pure les dernières traces d'ammoniaque.

PRODUITS ORGANIQUES DIVERS

Ethers alkyloxyméthylique de l'acide salicylique. Farbenfarriken, à Elberfeld. — (Br. américain 706018. — 7 mai. — 5 août 1902.)

Ces éthers ont pour formule générale :

$$C^6H^4 \left< \begin{array}{l} OH \\ CO.\ OCH^2OR \end{array} \right.$$

R représentant un radical alkylique, et s'obtiennnent en traitant les sels de l'acide salicylique par des éthers méthylalkyliques halogénés.

L'éther méthyloxyméthylique de l'acide salicylique ayant pour formule :

$$C^6H^4 \left< \begin{array}{l} OH \\ CO.\ O.\ CH^2OCH^3 \end{array} \right.$$

est obtenu en traitant le salicylate de sodium par l'éther monochlorodiméthylique de la formule $CH^2Cl - O - CH^3$ et séparant le composé formé de l'acide salicylique non transformé.

Ces éthers sont généralement des liquides incolores, solubles dans l'éther, l'alcool, le chloroforme et le benzène ; la solution alcoolique est colorée en violet par le perchlorure de fer. Ils possèdent d'importantes propriétés thérapeutiques.

L'éther méthyloxyméthylique de l'acide salicylique bout à 153° C. sous une pression de 32 milli-

mètres. Les acides étendus le décomposent en acide salicylique, alcool méthylique et aldéhyde formique.

Obtention d'acide ellagique. A. Heinemann, à Eberswalde. — (Br. américain 706411. — 26 octobre 1901. — 5 août 1902.)

Les extraits d'écorces tannantes sont concentrés jusqu'à ce qu'ils marquent 1,2 au densimètre, puis abandonnés au repos ; l'acide ellagique insoluble se sépare sous forme cristalline.

Acide méthylène diacétodisalicylique. Samuel L Summers, à Philadelphie. — (Br. américain 707178. — 10 mai — 19 août 1902.)

L'acide méthylène disalicylique est soumis à l'action de l'anhydride acétique à chaud et sous pression. Le dérivé diacétylé peut, après purification, être obtenu sous forme de cristaux microscopique fusibles à 145° C. Il est insoluble dans l'eau mais soluble dans l'alcool et l'éther.

Ether camphorique du méthylène digaïacol. Samuel L. Summers, à Philadelphie. — (Br. américain 707278. — 31 mai — 19 août 1902.)

Ce produit est obtenu en faisant passer de la formaldéhyde dans une solution chaude renfermant de l'acide camphorique, du gaïacol et de l'oxychlorure de phosphore.

Le produit purifié forme des écailles lustrées ayant la formule $C^{27}H^{28}O^6$ fusible à 130° C. Il est insoluble dans les solutions alcalines étendues, soluble dans l'éther, le benzène et l'alcool chaud.

Dérivés alkylés de l'atropinium. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 707402. — 30 avril. — 19 août 1902.)

Les nitrates alkylés de l'atropinium ayant la formule générale :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ HO - CH^2 \end{matrix} \Big> CH - CO - O - C^7H^{11} = Az \Big< \begin{matrix} CH^3 \\ X \\ AzO^3 \end{matrix}$$

dans laquelle X représente un radical alkylique posssèdent d'importantes propriétés thérapeutiques.

Le dérivé dans la formule duquel entre un groupement CH^3 est un corps cristallin fusible à 163-166° C., facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool, difficilement soluble dans le chloroforme, l'éther et l'acétone.

Procédé de préparation du camphène. Chemische Fabrik auf Actien, à Berlin. — (Br. américain 707270. — 18 janvier. — 19 août 1902.)

Ce procédé consiste à faire réagir à chaud les bases aliphatiques sur des dérivés haloïdes-hydrogénés du pinène, puis à saturer l'excès de base et isoler le camphène formé.

Procédé de préparation du camphène. Chemische Fabrik auf Actien, à Berlin. — (Br. américain 707271. — 18 janvier. — 19 août 1902.)

On fait réagir pendant longtemps et à une haute température l'ammoniac sur un dérivé haloïde-hydrogéné du pinène, puis on isole par les procédés usuels le camphène formé.

Procédé de préparation d'acide méthylène disalicylique. S. L. Summers, à Philadelphie. — (Br. américain 706354. — 26 avril. — 5 août 1902.)

Une solution alcoolique d'acide salicylique est traitée par l'acide chlorhydrique gazeux et la formaldéhyde, le précipité est lavé à l'eau pour le débarrasser de l'acide chlorhydrique et de l'acide salicylique non transformé. L'acide méthylène disalicylique se présente sous la forme de petit grains blanc crémeux, il est insipide, fond à 245° C., insoluble dans l'eau et le benzol, légèrement soluble dans le chloroforme et très soluble dans l'alcool froid et l'éther.

Procédé de préparation de l'acétylsalicylphénétidine. S. L. Summers, à Philadelphie. — (Br. américain 706355. — 24 mars. — 5 août 1902.)

L'acétylphénétidine est chauffée en proportion équimoléculaires avec de l'acide bromosalicylique à une température d'environ 140° C. Quand le dégagement d'acide cesse on laisse refroidir et on sépare le composé cristallisé qui s'est formé, il a pour formule $C^{17}H^{17}AzO^5$ fond à 92° C., est légèrement astringent et se dissout facilement dans l'éther, l'alcool et le benzol.

Procédé de préparation de l'acétylsalicylparaphénétidine. S. L. Summers, à Philadelphie. — (Br. américain 706356. — 5 juin. — 5 août 1902.)

On traite, à une température d'environ 100° C., un mélange de paraphénétidine et d'acide salicylique par l'oxychlorure de carbone, on soumet ensuite à l'action de l'anhydride acétique la salicylphénétidine formée et on purifie par recristallisation. On obtient des aiguilles fusibles à 85° C. solubles dans l'alcool, le benzène et le chloroforme.

Procédé de solidification de la formaldéhyde. R. Grappler, à Berlin. — (Br. américain 705667. — 9 août 1901. — 29 juillet 1902.)

On ajoute un peu de savon à une solution aqueuse de formaldéhyde et on chauffe légèrement pour dissoudre le savon.

Appareil pour le raffinage de la glycérine. H. B. Schmidt, à Cincinnati et O. T. Joslin, à New-York. — (Br. américain 705712 — 9 avril 1897. — 29 juillet 1902.)

Dans cet appareil, trop compliqué pour être décrit sans schéma, la glycérine est entraînée par de la vapeur surchauffée.

Procédé de préparation de l'aldéhyde toluylique orthosulfonée. Société chimique des Usines du Rhône, à Lyon. — (Br. américain 709159. — 18 juin 1901. — 16 septembre 1902.)

Ce dérivé sulfoné est obtenu en traitant à une température relativement basse l'aldéhyde métatoluylique par l'acide sulfurique à 60 % d'anhydride. Il a pour formule $C^8H^8SO^4$, est cristallin, soluble dans l'eau,

il forme avec les alcalis ou les terres alcalines des sels neutres également solubles dans l'eau. Le sel de sodium traité par le pentachlorure de phosphore se transforme en un dérivé chloré insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool d'où on peut l'obtenir cristallisé ; il fond vers 109° C.

Procédé de préparation de l'acide paraméthylamidophénylglyoxylique. C. F. Bœhringer und Söhne, à Mannheim-Waldhof. — (Br. américain 708511. — 29 mai 1900. — 9 septembre 1902.)

La méthylanylalloxane est dissoute dans une lessive potassique, on ajoute de l'oxyde mercurique en proportion déterminée et on chauffe à reflux jusqu'à ce que tout l'ammoniac ait distillé. On filtre, évapore à siccité, dissout dans l'alcool et évapore de nouveau, reprend par l'eau et ajoute un acide minéral qui précipite le nouvel acide paraméthylamidophénylglyoxylique.

Cet acide a pour formule $CH^3AzH.C^6H^4COCOOH$; il est facilement soluble dans l'eau bouillante, l'alcool froid, l'acétone et l'éther acétique mais difficilement soluble dans l'éther, le chloroforme et le benzène, il se ramollit à 140° C., se décompose à 155°-157°. Il se présente sous la forme de prismes oranges.

Procédé de préparation de diacétyldiamine. C. F. Bœhringer und Söhne, à Mannheim. — (Br. américain 708512. — 1er mai 1901. — 9 septembre 1902.)

On obtient le 4-5 diacétyldiamido-uracyle en chauffant sous pression un mélange d'acide urique d'anhydride acétique et de pyridine jusqu'à ce que le produit de la réaction ne réduise plus rapidement, à chaud une solution de nitrate d'argent ammoniacal. Ce composé possède un radical acide et un atome d'hydrogène liés aux Az en position 7 et 9, dans la molécule d'acide urique dont le groupement CO en position a été supprimé. Il est facilement soluble dans les alcalis, donne la réaction de la murexide avec l'acide chlorhydrique concentré sans addition d'argent oxydant ; il ne réduit le nitrate d'argent ammoniacal qu'après une ébullition prolongée. Il devient brun et commence à se décomposer vers 300° C. Il cristallise en fines aiguilles feutrées.

Ether menthylglycolique. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 707110. — 29 avril. — 19 août 1902.)

Ce nouveau produit, qui possède d'importantes propriétés thérapeutiques, est représenté par la formule :

$$CH^2\begin{cases} OH \\ COOC^{10}H^{19} \end{cases}$$

il cristallise en aiguilles blanches fusible à 87° C., difficilement solubles dans l'eau et généralement très solubles dans la plupart des solvants organiques. Il est dédoublé en menthol et acide glycolique par les alcalis caustiques ou carbonatés.

Procédé de préparation d'alkoxycaféines. C. F. Bœhringer und Söhne, à Waldhof, près de Mannheim. — (Br. américain 707812. — 16 avril 1898. — 26 août 1902.)

Ces éthers sont obtenus en chauffant la chlorocaféine sous pression avec du pentachlorure et de l'oxychlorure de phosphore on refroidit ensuite, puis concentre la liqueur et chauffe le résidu avec un alcool primaire. Ces éthers fondent tous à une température supérieure à 100° C. et donnent tous la réaction de la murexide.

Le 31-méthoxy-8-chlorocaféine cristallise en fines aiguilles feutrées. fusibles à 129-130° C. Elle est soluble dans l'eau bouillante. l'alcool chaud, le benzène, l'acétone, l'éther acétique, le chloroforme et l'acide chlorhydrique fumant. Elle donne fortement la réaction de la murexide avec l'acide nitrique dilué ou l'eau de chlore.

Procédé de préparation de thioxanthine. C. F. Bœhringer und Söhne, à Mannheim. — (Br. américain 708513. — 27 juillet 1901. — 9 septembre 1902.)

Le monosel de potassium de l'acide 3-méthylurique est chauffé à 150° C. et en vase clos avec du sulfure de carbone et de l'eau. La 3-méthyl-8-thioxanthine prend naissance. Elle a pour formule $C^6H^6Az^4SO^2$, elle cristallise sous la forme de lamelles brillantes jaunes qui se décomposent vers 340° C. Elle se dissout dans 400 fois son poids d'eau bouillante.

Procédé de préparation de l'acide formylméthylanthranilique. Meister, Lucius und Brüning, à Hœchst s/M. — (Br. américain 712246. — 13 mai. — 28 octobre 1902.)

On oxyde, en solution aqueuse, les dérivés halogénés des méthylates de quinoléine.

Procédé de réduction des dérivés nitrés aromatiques. E. Wirth, à Dortmund. — (Br. américain 714428. — 13 juin — 25 novembre 1902.)

Ce procédé consiste à chauffer à une température supérieure à 110° C. les dérivés polynitrés avec une solution de sulfure alcalin en vases clos ou ouverts.

Dérivés aromatiques des composés amidés de la série grasse. Badische anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 715680. — 26 août. — 7 décembre 1902.)

Ces dérivés sont obtenus en traitant un α-amidonitrile par une amine primaire de la série du benzène. L'éthylanilidoacétonitrile obtenu au moyen de l'amidoacétonitrile et de l'éthylaniline est en cristaux incolores qui peuvent être distillés dans le vide à une température de 183°. Traité par l'acide sulfurique, il peut être transformé en une amide fondant vers 114° C.

Procédé d'obtention d'ionone. Haarmann und Reimer Chemische Fabrik, à Holzminden. — (Br. américain 715896. — 14 novembre 1898. — 16 décembre 1902.)

Ce procédé consiste à faire réagir en liqueur alcaline l'acide cyanacétique sur le citral ; on obtient ainsi un acide citralidènecyanacétique qui, sous l'influence des acides concentrés, se transforme en un isomère cyclique qu'on peut transformer en cyclocitral, liquide jaune, bouillant de 60 à 110° sous une pression de 12 millimètres, qui se transforme en ionone par traitement à l'acétone en liqueur alcoolique alcaline.

Procédé de séparation des acides sulfoniques. Ichthyol Gesellschaft, à Hambourg. — (Br. américain 709321. — 30 août 1901. — 16 septembre 1902.)

Les acides sulfoniques résultant de l'action de l'acide sulfurique sur les hydrocarbures sulfurés sont transformés en sels de bases organiques dont les uns sont solubles, les autres insolubles dans l'eau.

Procédé de préparation de la phénylglycine. Actiengesellschaft Radebeul, près Dresde. — (Br. américain 712190. — 26 mai. — 28 octobre 1902.)

On fait réagir une molécule d'acide monochloracétique sur au moins 3 molécules d'aniline et on sépare la phénylglycine formée.

Procédé de préparation d'une hydrobenzaldéhyde. Farbwerke, à Hœchst s/M. — (Br. américain 714931. — 7 juillet 1900. — 2 décembre 1902.)

On obtient des aldéhydes cycliques hydrogénées en transformant des bases dérivées de l'hydrobenzylamine en dérivés hydrobenzylidéniques correspondants au moyen des oxydants puis en décomposant ces dérivés par chauffage en liqueur acide.

L'aldéhyde terpénique présentant la formule :

$$\begin{array}{c} CH^3 \quad CH^3 \\ \diagdown \diagup \\ C \\ | \\ CH^2 - \langle \text{ring} \rangle - C - COH \\ CH^3CH - \langle \text{ring} \rangle - CH \\ | \\ CH^2 \end{array}$$

est une huile incolore qui, diluée a une odeur de violette, est soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène ; elle bout à 90-92°C. sous une pression de 13 millimètres.

Procédé de préparation des sels alcalins de l'acide méthylène citrique. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 715239 — 4 septembre. — 9 décembre 1902.)

L'acide méthylènecitrique est traité par l'hydroxyde de sodium. Le sel de sodium formé peut être précipité par l'alcool. On obtient ainsi des aiguilles blanches constituées par un sel neutre qui renferme 4 molécules d'eau de cristallisation. Il est soluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'alcool et insoluble dans le benzène; chauffé en solution aqueuse il se décompose et il se dégage de l'aldéhyde formique.

Procédé de préparation d'eucalyptol. E. Merck, à Darmstadt. — (Br. américain 705545. — 27 septembre 1901. — 22 juillet 1902.)

L'essence d'eucalyptus traitée par une solution d'acide arsénique fournit un composé qui, fraîchement obtenu, est blanc et possède une forme cristalline ; il fond à environ 95° C., est soluble dans l'alcool et l'éther et au contact de l'eau se décompose en ses constituants : l'acide arsénique et l'eucalyptol

Peroxyde de terpène. Ander S. Ramage, à Cleveland, Ohio. — (Br. américain 710893. — 21 janvier 1901. — 7 octobre 1902.)

Ce nouveau composé qui a pour formule approximative $C^{10}H^{18}O^2$ se solidifie vers 30° C. et bout à 160° C. Il est décomposé par l'eau.

Procédé de préparation d'éther sulfurique. J. W. Harris, à Ashbourne, Pa. — (Br. américain 711565. — 5 juin. — 21 octobre 1902.)

Dans une cuve électrolytique on soumet l'acétylène à l'action de l'hydrogène naissant, il se forme de l'éthylène que l'on transforme en acide sulfovinique et ensuite en éther.

Procédé de préparation d'un éther oxalique du paracrésol. R. Ruetgers, à Charlottenbourg. — (Br. américain 711572. — 27 janvier. — 21 octobre 1902.)

Lorsqu'on ajoute à chaud de l'acide oxalique anhydre à un mélange de para et de métacrésol, il se forme un éther oxalique du dérivé para qui cristallise et peut être aisément séparé. Ce composé est facilement soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique glacial, il est insoluble dans le benzène et est décomposé par l'eau. Il se sublime en formant des feuillets ou des écailles

Procédé de préparation d'or ou d'argent colloïdal. Kalle et Cie, à Biebrich. — (Br. américain 701605 et 701606. — 5 février 1901. — 3 juin 1902.)

Ce procédé consiste à ajouter de la soude caustique et du chlorure d'or ou du chlorure d'argent à une solution obtenue en chauffant de l'albumine avec une solution alcaline faible, on ajoute le chlorure métallique en quantité telle qu'il soit en léger excès sur l'alcali présent, puis on chauffe jusqu'à redissolution totale du précipité formé, dans le cas de l'argent, et jusqu'à ce que la solution soit devenue rouge brillant lorsqu'on a employé le chlorure d'or ; on dialyse ensuite, ajoute un acide dilué qui forme un précipité qu'on redissout dans une lessive alcaline, dialyse de nouveau et évapore.

L'or colloïdal se présente sous la forme d'écailles brillantes, à reflets bronzés, renfermant plus de 60 % d'or très facilement soluble dans l'eau et conservant, même après précipitation par les acides, la propriété de se redissoudre dans des solutions faiblement alcalines. L'argent colloïdal se présente sous la forme d'écailles brillantes à reflets métalliques bleus, renfermant jusqu'à 90 % d'argent. Il est entièrement et facilement soluble dans l'eau; précipité par les acides, il se redissout facilement dans les solutions faiblement alcalines.

Procédé de préparation de chlorure d'acétyle. A. Wohl, à Berlin. — (Br. américain 710648. — 11 juillet. — 7 octobre 1902.)

On fait un mélange intime d'acétate de calcium pulvérisé et de chlorure de sulfuryle et on distille.

Le Propriétaire Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Analysés par MM. THABUIS et JANDRIER

A. — BREVETS FRANÇAIS

Analysés par M. THABUIS

Production de colorants pour laine solides variant du vert au noir-vert, par MANUFACTURE LYONNAISE, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 316866. — 13 décembre 1901. — 16 avril 1902.)

Objet du brevet. — Procédé de production de colorants monoazoïques donnant par traitement au bichromate avec des teintures obtenues en bain acide sur laine des tons solides au foulon et à la lumière et variant du vert au vert-noir, par la combinaison des acides 1.8-diamido-naphtaline 4-sulfoniques avec les dérivés azoïques de l'o-amidophénol du 2,3-amido-naphtol et de leurs dérivés chlorés, nitrés, sulfonés, carboxylés, etc., transformation de ces colorants diamidés en colorants azimidés par traitement par l'acide nitreux.

Description. — *Exemple :* 21,2 kil. d'o-amido-phénolsulfonate de sodium, 7 kilogrammes de nitrite, 30 kilogrammes d'acide chlorhydrique sont mélangés ; verser le diazo dans une solution de 26 kilogrammes de 1,8-diamido-naphtaline 4-sulfonate de sodium dissous dans 300 litres d'eau avec 5,5 kil. de carbonate de sodium. On précipite par le sel au bout de 24 heures. Teint la laine en rouge en bain acide qui vire au noir-vert par le bichromate. Le colorant obtenu après sa précipitation et sa filtration est redissous ; on ajoute à 0° C. 30 kilogrammes d'acide chlorhydrique et 7 kilogrammes de nitrite. La solution vire au violet-brunâtre. On alcalinise au bout d'une demi-heure. Teint la laine en bain acide en nuance terne qui vire au vert-bleu par le bichromate.

Procédé pour la fabrication d'auramines alcoylées, par COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 316915. — 14 décembre 1901. — 17 avril 1902.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'auramines alcoylées substituées dans le groupe imide consistant à traiter les bases auramines par des radicaux alcooliques halogénés. Ces colorants teignent le coton mordancé en nuances jaunes pures avec les nuances plus verdâtres que l'auramine.

Description. — On prend 10 grammes de base auramine (tétraméthyldiamidodiphénylméthanimide), 20 grammes de benzène chaud, on dissout ; on introduit ensuite 5 grammes d'oxyde de zinc, puis lentement 5,9 gr. d'iodure d'éthyle dilué dans la même quantité de benzène. Faire bouillir une demi-heure en remuant dans un vase émaillé à réfrigérant ascendant. Laisser refroidir, diluer dans le benzène, filtrer, distiller le benzène. L'auramine cristallise en prismes minces fusible à 130-131° C. Teint le coton au tannin et à l'émétique en jaune-verdâtre.

Production de colorants soufrés de nuance brun-jaune, par BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, rep. par BLÉTRY. — (Br. 317063. — 20 décembre 1901. — 26 avril 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter l'acide mono ou binitro-benzène sulfonique (*Liebig's Annalen*, t. CCXXI, p. 216-225) par le soufre et les sulfures ou polysulfures alcalins. Teint le coton en nuances brunes tirant sur le jaune.

Description. — Incorporer peu à peu entre 60 et 80° 1 kilogramme de dinitro-benzène sulfonate de sodium dans une solution de 1 kilogramme de soufre dans 3 kilogrammes de sulfure de sodium et 2 litres d'eau en agitant. Chauffer à 150-200° jusqu'à épaississement puis dessécher à 250-250°.

Procédé pour la fabrication de l'indoxyle en partant de l'acide méthylanthranilique, par COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 317081. — 20 décembre 1901. — 28 avril 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter l'acide méthylanthranilique ainsi que ses sels contenant un résidu acide fixé à l'azote, en particulier les acide acétyl et formyl anthranilique avec le sodium amide.

— COOH

— AzHCH³

Description. — *Exemple :* 200 parties de méthylanthranilate de potassium ou une quantité équivalente d'un autre sel de cet acide, 120 parties d'amidure de sodium, 200 à 300 parties de potasse caustique ou de soude caustique. On mélange intimement et l'on fond en vase clos à l'abri de l'air, tant qu'il se dégage de l'ammoniac. Après refroidissement la masse jaune est dissoute puis transformée en indoxyle ou indigo suivant la manière ordinaire. Les cyanures ne donnent rien si on les substitue au sodium-amide.

Procédé pour la fabrication de l'indoxyle, par COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 317082. — 20 décembre 1901. — 28 avril 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter à haute température les sels alcalins de l'acide méthyl anthranilique contenant un résidu acide fixé à l'azote (acide acétyl ou formyl méthylanthranilique) par des métaux alcalins ou alcalino-terreux. En employant un alliage des métaux alcalins avec les métaux lourds on obtient une réaction moins vive.

Description. — Exemple : Parties égales de méthylanthranilate de potassium et d'un fort alliage de sodium et de plomb, ou un mélange de 4 grammes de formylméthylanthranilate de potassium et 5 grammes d'un alliage de sodium et de plomb, ou 5 grammes d'acétylméthylanthranilate de potassium et 6 grammes d'un alliage de sodium et de plomb sont mélangés dans un moulin à billes et chauffés en vase clos à l'abri de l'air, etc. On obtient ainsi l'indoxyle.

Fabrication de l'indoxyle et de ses homologues, par Compagnie Parisienne de couleurs d'Aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 317121. — 21 décembre 1901. — 29 avril 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir à une température élevée des substances inorganiques capables de décomposer l'eau à la température ordinaire sur les composés aromatiques contenant une ou plusieurs fois le groupe $RAzCH^3CO$ (R représente le phényl ou ses homologues).

Description. Exemple. — 42 parties de potasse caustique, 30 parties de soude caustique, 5 parties de sodium ou une quantité équivalente d'un autre métal alcalin, 10 parties du sel de potassium de la phénylglycine ou une quantité équimoléculaire d'une substance donnant l'indoxyle sont mélangées. On chauffe à 180-200° C. On ajoute la potasse ou la soude pour modérer la réaction et servir de flux au fondant.

Procédé de fabrication de l'acide formylméthylanthranilique, par Compagnie Parisienne de couleurs d'Aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 317122. — 21 décembre 1901. — 29 avril 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à oxyder les dérivés halogénés substitués dans l'azote du méthylate de quinoléine

$$C_9H_7Az{<}^{CH^3}_{Cl} + H^2O + O^5 = HCl + H^2O + CO^2 + C_6H_4{<}^{COOH}_{Az{<}^{CH^3}_{COH}}$$

On opère avec les manganates ou permanganates alcalins ou alcalino-terreux en présence de sulfate de magnésie pour saturer l'alcali ou en ajoutant un acide.

Description. — Exemple : 100 kilogrammes de chlorométhylate de quinoléine, 185 kilogrammes de sulfate de magnésium cristallisé sont dissous dans de l'eau. On ajoute en remuant et à froid une solution saturée de 295 kilogrammes de permanganate de potassium. On filtre, on acidule par 60 à 65 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 20° B. On concentre l'acide cristallisé. Il fond à 167° C.

Procédé de préparation de p-amidotolyl-p-oxyphénylamine et de colorants soufrés bleus qui en résultent, par Manufacture Lyonnaise de matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 317219. — 24 décembre 1901. — 2 mai 1902.)

Objet du brevet. — La p-amido-p-oxydiphénylamine se prépare industriellement par un procédé très compliqué, par contre la p-amidotolyl-p-oxyphénylamine inconnue se prépare facilement en quantité presque théorique par réduction du produit d'oxydation simultané du p-amidophénol et de l'o-toluidine.

Description. Exemple. — On prend 11 kilogrammes de p-amidophénol, 10,7 kil. d'o-toluidine, 200 litres d'eau, 31 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° B. On refroidit fortement le mélange, on ajoute vivement 20 kilogrammes de bichromate de potasse dissous dans 200 litres d'eau puis immédiatement on ajoute une solution concentrée de 75 kilogrammes de sulfure de sodium et l'on chauffe avec la vapeur d'eau à 85-90° C. On filtre chaud et l'on précipite à froid la base par le bicarbonate de sodium et l'on achève la précipitation par le chlorure de sodium. On la purifie, elle cristallise en aiguilles grisâtres fusibles à 160° C.

Procédé pour la production d'un colorant noir pour coton, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 317624. — 8 janvier. — 29 mai 1902.)

Objet du brevet. — Couleur substantive sulfurée préparée en chauffant avec du soufre de la dinitrodioxydiphénylamine obtenue au moyen du 3-chloro-4-6-dinitrophénol.

Description. — Exemple : Dans une marmite munie d'un réfrigérant à reflux et d'un agitateur, faire bouillir 220 kilogrammes de dinitro-chlorophénol, 107 kilogrammes de p-amidophénol, 150 kilogrammes d'acétate de sodium cristallisé, 2000 kilogrammes d'alcool jusqu'à disparition du dinitro-chlorophénol. On distille l'alcool et précipite la dinitro-dioxydiphénylamine par un acide. C'est une poudre orangée.

On fond dans une marmite en fonte, munie d'un agitateur au bain d'huile, 100 kilogrammes de sulfure de sodium, 40 kilogrammes de soufre, puis on ajoute à 100° C 30 kilogrammes du produit ci-dessus et l'on chauffe à 150° C. et maintient à 170° C. jusqu'à siccité. Teint le coton non mordancé en noir à reflets verdâtres.

Procédé de préparation de nouvelles matières colorantes bleues, par Compagnie Parisienne de couleurs d'Aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 317734. — 13 janvier 1902. — 4 juin 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer des sulfos, de la série de l'anthraquinone teignant en bleu pur en traitant à la température ordinaire ou à une température élevée les tétramidanthraquinones (Br. 309772) par la formaldéhyde et l'acide sulfurique.

Description. — Exemple : 11,500 kil. de tétramidoanthraquinone dérivée de la 1.5 diamidoanthraquinone acylée sont mis en suspension dans l'eau avec 90 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 22 B, 54 kilogrammes d'une solution de bisulfite à 40 % et 20 kilogrammes de formaldéhyde à 40 %. La matière colorante se produit au bout de deux heures sous forme d'un précipité vert-bleu ; on filtre et lave avec une solution de chlorure de sodium.

Préparation de substantifs noirs pour coton, certificat d'addition au brevet pris le 6 octobre 1899, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 293138. — 13 janvier 1902. — 6 juin 1902.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but la préparation du 2-4,6-trinitro, 1 : 8-chlorobenzène en nitrant le méta-dichlorobenzène ou ses sulfo ou ses nitrodérivés ; 2° condensation d'une molécule de ce trinitrodérivé avec deux molécules de p-amidophénol, ou ses sulfos ou ses derniers carboxylés ; 3° préparation d'un colorant sulfuré en fondant le trinitrodérivé avec des sulfures ou polysulfures alcalins.

Production de matières colorantes solides du groupe des phtaléines, par Société Anonyme des Fabriques Baloises de produits chimiques, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 317891. — 18 janvier 1902. — 9 juin 1902.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation directe des éthers des rhodamines par condensation directe de l'acide dialkylamidooxybenzoylbenzoïque avec les métamidophénols et leurs dérivés alkylés en employant comme agent de condensation l'acide méthylsulfurique mélangé d'acide sulfurique (mélange d'acide sulfurique monohydraté et d'alcool méthylique).

Description. — *Exemple* : Mélanger 360 kilogrammes d'acide sulfurique monohydraté avec 80 kilogrammes d'alcool méthylique, introduire 56 kilogrammes d'acide diéthylamidoxybenzoylbenzoïque. Chauffer à 100° C en agitant. 24 kilogrammes d'amidophénol sont ensuite ajoutés à la masse et l'on chauffe le tout au-dessus de 100° C jusqu'à disparition de l'éther, de l'acide diéthylamidoxybenzoylbenzoïque (ne pas chauffer trop longtemps pour éviter la formation d'un colorant donnant des nuances plus bleuâtres).

Production d'indigo sec en morceaux, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 317926. — 20 janvier 1902. — 10 juin 1902.)

Objet du brevet. — Production de morceaux d'indigo secs par addition de corps étrangers tels que dextrine, amidon, gomme, etc.

Description. Exemple. — Délayer 200 kilogrammes d'indigo en pâte à 20 % dans 200 litres d'eau, ajouter 30 kilogrammes d'argile broyée, 20 kilogrammes d'amidon, 10 kilogrammes de plâtre, bien mélanger, filtrer, presser à fond et former des morceaux.

Production de colorants bruns soufrés au moyen de la nitrosotoluylènediamine, par Compagnie Parisienne de couleurs d'Aniline. — (Br. 317936. — 20 janvier. — 12 juin 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer la nitrosométatoluylènediamine (Br. all. 123375) avec du soufre et des polysulfures alcalins pour obtenir des colorants bruns très solides qui deviennent plus jaunes si l'on ajoute des acides organiques à la masse en réaction.

Description. — *Exemple* : Chauffer dans une marmite en fonte avec agitateur 100 kilogrammes de soufre, 250 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé, 100 kilogrammes de nitroso-m-toluylènediamine à 100° C. On porte à 180° C pour épaissir, puis on élève la température à 200-230° C. pendant quelques heures. Teint en brun-marron le coton non mordancé.

Procédé de fabrication d'acide anthranilique, par Compagnie Parisienne de couleurs d'Aniline, rep. par Armengaud jeune — (Br. 318050. — 24 janvier 1902. — 16 juin 1902.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de l'acide anthranilique et faisant digérer l'hydroxylamine ou son carbonate avec l'anhydride phtalique puis en traitant l'acide phtalylhydroxamique obtenu avec 1 ou 2 molécules d'alcali caustique, ou des terres alcalines :

$$C^6H^4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle O + AzH^2OH = C^6H^4\left\langle{CO - AzHOH \atop COOH}\right.$$

$$C^6H^4\left\langle{CO - AzHOH \atop COOH}\right. + NaOH = CO^3NaH + C^6H^4\left\langle{AzH^2 \atop COOH}\right.$$

Description. — *Exemple* : 15 grammes d'anhydride phtalique sont mis à digérer à la température ordinaire avec une solution aqueuse de 7 grammes de chlorhydrate d'hydroxylamine et 5,3 gr. de carbonate de sodium anhydre dans 100 grammes d'eau. L'acide phtalylhydroxamique obtenu est chauffé à l'ébullition avec une solution de 6 grammes de soude caustique au bout d'une demi-heure on obtient l'acide anthranilique.

Procédé de production de colorants azoïques susceptibles d'être chromés sur la fibre, certificat d'addition au brevet pris le 21 août 1901, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 313671. — 24 janvier 1902. — 19 juin 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la préparation des acides 1 : 3-diamido 4-chloro-benzène 5-sulfo ; 2 : chloro 5-benzylsulfonique et 4-chloro 5-benzylsulfonique et dans la production de disazoïques en copulant leurs tétrazos avec deux molécules d'un phénol et de phénols différents.

Production de colorants rouges, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 318567. — 10 février. — 30 juin 1902.)

Objet du brevet. — Production de colorants rouges en combinant les tétrazos du diphényl ou du ditolyl avec le p-crésol et l'acide 2-naphtol 6,8-disulfonique (sel Cr). Teignant la laine en rouge très solide.

Description. Exemple. — Diazoter 18,4 kil. de benzidine par 60 kilogrammes d'acide chlorhydrique et 14 kilogrammes de nitrite de sodium, couler le tétrazo obtenu dans une solution de 34,8 kil. de 2-6-8-naphtoldisulfonate de sodium avec 40 kilogrammes de soude calcinée et environ 800 litres d'eau et ajouter 10,8 kil. de p-crésol dans 12 kilogrammes de lessive de soude à 40° B étendue d'environ 150 litres d'eau. Précipiter par le chlorure de sodium.

Production de l'indophénol correspondant à la p-oxyphényl-p-oxyxylylamine et d'un colorant soufré qui en dérive, par MANUFACTURE LYONNAISE DE MATIÈRES COLORANTES, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 318577. — 10 février. — 30 juin 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer un indophénol par oxydation simultanée du p-amidophénol ou de son dérivé carbonyle ou sulfoné et de xylénol 1-4-5 et production d'un colorant soufré violet en chauffant avec des polysulfures les indophénols ainsi obtenus ou les p-oxyphényl-p-oxyxylylamines correspondantes.

Description. — Exemple : Dissoudre 13,6 kil. de p-xylénol dans 225 litres de soude en lessive diluée contenant 12 kilogrammes de soude, ajouter à 0° C une solution de 14,6 kil. de p-amidophénol à l'état de chlorhydrate et oxyder rapidement en présence de glace et en agitant avec de l'hypochlorite à 3,2 kil. d'oxygène actif. Au bout d'une demi-heure mélanger la solution bleue avec de l'eau salée pour précipiter l'indophénol qui est en cristaux rouge cinabre fusible à 145° C.

Pour transformer l'indophénol en colorant soufré on peut le transformer ou non en p-oxyphényl-p-oxyxylylamine. *Exemple* : Ajouter à chaud à la solution concentrée de 80 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé une quantité d'indophénol correspondant à 28 kilogrammes de p-oxyphényl-p-oxyxylylamine, puis on introduit 32 kilogrammes de soufre et l'on évapore jusqu'à ce que l'ébullition atteigne 120° C. On chauffe 12 à 16 heures au réfrigérant à reflux puis on dilue, filtre, lave et sèche.

Production de matières colorantes nouvelles, par SOCIÉTÉ ANONYME MANUFACTURE DE MATIÈRES COLORANTES, anciennement DURAND HUGUENIN et Cie, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 318739. — 15 février 1902. — 4 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Procédé de production de matières colorantes dérivées des gallocyanines obtenues en condensant un acide nitrosoalkylbenzylanilinesulfonique ou un chlorhydrate de nitrosodiphénylamine avec l'acide gallique et ses dérivés tels que l'acide gallamique, les éthers galliques, la gallanilide, etc., *a*) en traitant ces gallocyanine par un réducteur ; *b*) en les traitant par l'acide sulfureux, au sulfite ou au bisulfite ; *c*) et en les condensant avec un phénol, la résorcine, par exemple.

Description. Exemple. — 50 kilogrammes de gallocyanine obtenue au moyen de l'acide nitrosoéthylbenzylanilinesulfonique et de l'acide gallamique sont dissous dans 1000 litres d'eau contenant 5500 kilogrammes de carbonate de sodium puis on ajoute 33 kilogrammes d'acide acétique à 40 °/₀ et peu à peu en agitant 12 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 20° B. Après réduction on ajoute du chlorure de sodium, on filtre et reprend par 2000 litres d'eau et la leucogallocyaninesulfo est précipitée par le chlorure de sodium, pâte verdâtre soluble en vert-jaunâtre dans l'eau chaude, en bleu dans l'acétate de sodium.

Production de colorants azoïques et de produits intermédiaires pour la préparation de ces colorants, par ACTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 318806. — 18 février. — 5 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Production de dérivés m-amidoalphylsulfaminiques de la série aromatique

$$C_6H_4\begin{cases} —Az\begin{matrix} /R \\ \backslash R' \end{matrix} \\ —AzH — SO^2(Alphyl) \end{cases}$$

à partir d'un dérivé m-nitré d'une amine aromatique para substitué, par exemple, l'o-nitro-p-chlorotoluène, l'o-nitro-p-chlorobenzène que l'on condense avec un sulfochlorure de la série aromatique, puis on réduit ; ces sulfaminogènes contiennent un amido libre.

Description.— Exemple : Chauffer au bain-marie un mélange de 15,2 p. de o-nitro-p-chlorotoluène et 150 parties d'eau, on y ajoute 20 parties de sulfochlorure de toluène en agitant énergiquement, pour activer la condensation, ajouter 6 parties de carbonate sodique. Lorsque la réaction est terminée, filtrer, presser et sécher. Le produit pur fond à 164°. L'o-amido-paratoluolparasulfaminotoluol s'obtient en réduisant le dérivé nitré par l'acide chlorhydrique et la poudre de zinc — poudre blanche fusible à 160° C. — 27,3 p de ce produit sont dissoutes dans 500 parties d'eau additionnées de 4 parties de soude caustique. On ajoute 11 parties de carbonate sodique et l'on fait couler le diazo de 21,4 p. d'acide picramique en refroidissant énergiquement. Teint en bain acide la laine en rouge foncé.

Production de colorants bruns tirant sur mordants, par BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, rep. par BLÉTRY. — (Br. 318919. — 21 février. — 8 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de disazoïques mixtes des métadiamines correspondant à la formule

$$\text{m-phénylènediamine}\begin{matrix} /\text{Az} = \text{Az acide salicylique} \\ \backslash\text{Az} = \text{Az} — \text{X} \end{matrix}$$

résistant au foulon et à la lumière dans laquelle X représente un reste d'acide 1 : 4 naphtolsulfo, 1 : 36 naphtoldisulfo, ou 2,68 amidonaphtolsulfo. Ces colorants teignent la laine mordancée en brun que l'on peut obtenir en chromatant après coup.

Description. — Exemple : 25,9 kil. de m-amidobenzèneazoacide salicylique sont dissous dans 11,5 kil. de soude à 40° B. étendue d'eau chaude. Ajouter 71 kilogrammes de nitrite dissous dans de l'eau en quantité suffisante, couler dans 35 kilogrammes d'acide chlorhydrique additionné de glace en agitant une demi-heure. Verser le diazo dans 25 kilogrammes d'acide 1-naphtol-4-sulfo, 40 kilogrammes de soude calcinée et 800 litres d'eau. Agiter 12 heures, chauffer et précipiter par le chlorure de sodium, filtrer chaud, presser et sécher.

Procédé pour substituer un radical aromatique dans des amines grasses, par Badische anilin und Soda Fabrik, repr. par Blétry. — (Br. 318920. — 21 février. — 8 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à substituer un radical aromatique dans le groupe amidé de certains dérivés gras en les traitant par les amines aromatiques :

$$XAzH^2 + YAzH^2 = XAz\begin{matrix} \diagup Y \\ \diagdown H \end{matrix} + AzH^3$$

X radical gras, Y radical aromatique.

Les amines grasses qui se prêtent le mieux à cette réaction sont celles qui contiennent un carbone lié à la fois à l'amido et à un groupe cyanogène, c'est-à dire les α + amidonitriles.

Description. — *Exemple* : 1 kilogramme de chlorhydrate d'amidoacétonitrile est dissous dans 2 litres d'eau, on ajoute 1 kilogramme d'aniline et suffisamment d'alcool, 1 kilogramme, pour avoir une solution limpide. On chauffe au bain-marie plusieurs heures, on lave l'huile pour enlever l'aniline en excès ; par refroidissement l'huile se prend en masse, c'est l'anilidoacétonitrile $C^6H^5AzH — CH^2CAzH$.

Procédé pour la production de colorants de la série de l'anthracène, par Badische anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 319018. — 24 février. — 10 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à produire les dérivés halogènes de colorants de l'anthracène désignés sous le nom d'indanthrènes. (Br. 309503. — 29 mars 1901.)

Description. — *Exemple :* 10 kilogrammes de colorant du brevet 309503 sont dissous dans 200 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° B. On chauffe à 60-80° C., on incorpore 6 kil. de brome en agitant bien et maintenant cette température pendant 20 heures ; puis on verse dans l'eau et filtre. Le produit obtenu se rapproche de l'indanthrène.

Procédé pour la préparation d'acides sulfoconjugués des dérivés des p-amido-p-oxydialphylamines et de matières colorantes bleues contenant du soufre. Certificat d'addition au brevet pris le 13 mai 1902, par Fabrique de couleurs d'aniline et d'extraits, anciennement R. Geigy, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 310809. — 20 février. — 9 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer un composé bisulfitique soluble dans l'eau par réaction des sulfites normaux et bisulfites sur le colorant bleu soufré décrit dans l'exemple 11 du brevet principal.

Description. — 100 kilogrammes d'une pâte à 20 % dudit colorant bleu soufré sont délayés dans 100 kilogrammes d'une solution de bisulfite de sodium et agités pendant quelques heures. On chauffe au bain-marie à 80-90° C., on y ajoute 30 kilogrammes d'ammoniaque à 25 %, puis on chauffe à l'ébullition et on acidule avec 70 parties d'acide acétique 40 %. Alors on filtre la solution jaune-verdâtre et l'on évapore à l'état de pâte épaisse ou à sec dans le vide.

Production de laques orangées au moyen d'un nouveau colorant monoazoïque. Certificat d'addition au brevet pris le 2 novembre 1901, par Badische anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 311573. — 27 février. — 16 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant : 1° dans la production de colorants monoazoïques orangés en combinant le diazo des acides 4-choraniline, 5 ou 6-sulfos ou de leurs mélanges avec du β-naphtol. 2° Production de laques orangées peu solubles, en remplaçant dans le procédé du brevet principal le colorant nitré par les combinaisons acides de chloraniline, 5 ou 6 sulfoazo-β-naphtol.

Procédé pour la réduction de l'indigo, par Compagnie parisienne de Couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 319390. — 7 mars. — 21 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Procédé de réduction de l'indigo par voix électrolytique en présence de sulfites à chaud. On peut opérer avec ou sans diaphragme, l'intensité du courant peut varier.

Description. — *Exemple* : 100 grammes d'indigo en pâte sont délayés dans de l'eau additionnée de 200 centimètres cubes d'une solution de bisulfite à 40 %. Le tout est électrolysé en remuant à 70° C et avec 2 ampères par décimètre carré dans un diaphragme avec une cathode en plomb. La tension est environ 3 volts. La chambre anode avec électrode en plomb contient une solution de sulfate de potassium (1 : 10). Après 20 ou 30 ampères-heures, la réduction est terminée et la cuve est prête. On peut remplacer la solution de sulfate par de l'acide sulfurique à 30 %.

Procédé de préparation de matières colorantes substantives, par Société pour l'Industrie chimique, à Bâle, rep. par Thirion. — (Br. 319453. — 10 mars. — 23 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de matières colorantes substantives au moyen de la paracétamidophényloxyalphyluréesulfonique obtenue par l'action de l'oxychlorure de carbone sur une molécule d'acide amidonaphtolsulfonique (AzH^2, OH, SO^3H = 2. 5. 7) et une molécule de paramidoacétanilide en solution aqueuse et ayant pour formule

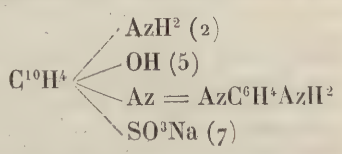
$$SO^3H — C^{10}H^4(OH) — AzH — CO — AzH — C^6H^3 — AzH — CO — AzH$$

que l'on combine avec les diazos de colorants substantifs. Les colorants obtenus sont très solides à la lumière et aux acides ; ils teignent en nuances allant de l'orange au rouge-bleu.

Description. — *Exemple :* Pour préparer l'urée, on prend 24 kilogrammes d'acide amidonaphtolsulfo 2 : 5 : 7. que l'on dissout dans environ 400 litres d'eau additionnée de la quantité théorique de soude caustique ou de carbonate sodique, on mélange ensuite avec une solution de 15 kilogrammes de para-

amidoacétanilide dans environ 200 litres d'eau. On ajoute à la masse liquide à une température de 40 à 50° C. en ayant soin d'agiter jusqu'à ce qu'une tâte ne se laisse plus diazoter. On traite par 50 kilogrammes d'acide chlorhydrique la liqueur filtrée et le nouvel acide est précipité. On lave avec 200 kilogrammes d'eau à 50-60° C. On filtre, presse et sèche. Poudre blanche ou grise. Le chlorosulfure de carbone donne une thio-urée. Le produit ainsi obtenu peut être combiné aux diazos.

Exemple : 15 kilogrammes de paraacétanilide sont diazotés ; on verse la solution dans une solution de 42 kilogrammes de paramidophényloxynaphtyluréesulfonique refroidie et rendue alcaline par du carbonate de sodium. Après une agitation de plusieurs heures, on chauffe à l'ébullition et précipite par le sel marin. Teint le coton non mordancé en écarlate bleuâtre. Par ébullition avec la soude caustique, ce colorant donne de la paraphénylènediamine, de l'acide acétique, de l'acide carbonique et un colorant monoazoïque de la formule



Procédé pour la production de l'indoxyle et de ses dérivés, par BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, rep. par BLÉTRY. — (Br. 319670. — 17 mars. — 26 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la production de l'indoxyle au moyen de la phénylglycine et de ces dérivés, en employant comme agents de condensation les oxydes de strontium, baryum, potassium ou sodium, seuls ou en mélanges avec ces derniers alcalis.

Description. — Exemple : Mélanger intimement 10 kilogrammes d'o-tolylglycine potassium, 30 kilogs d'oxyde de baryum ; chauffer près d'une heure à 290-300°. Après refroidissement verser la cuite dans de l'eau, puis séparer l'indigo par les méthodes connues.

Procédé pour la fabrication de colorants jaune-orange basiques. Certificat d'addition au brevet pris le 8 octobre 1894, par SOCIÉTÉ POUR L'INDUSTRIE CHIMIQUE, à Bâle, rep. par ASSI. — (Br. 241916. — 15 mars. — 30 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Perfectionnement au brevet principal consistant à chauffer les colorants jaunes de la série de l'acridine, appelé jaune d'acridine et de benzoflavine ainsi que d'autres amidoacridines ou alcoylamidoacridines avec des mélanges d'acide sulfurique, d'alcools ou des acides alcoylsulfoniques (acides éthyl ou méthylsulfoniques, etc.), en vase ouvert ou non, sous pression. Cette réaction s'étend ainsi aux dérivés du tétramidodiphénylméthane préparé, à l'acide des homologues du méthanol, comme par exemple, l'éthanol, le benzylol substitués. On obtient aussi des colorants teignant du jaune au jaune-rouge.

Description. — Exemple : On mélange, à la température de 40 à 45° C., 10 kilogrammes d'alcool méthylique, 60 kilogrammes d'acide sulfurique concentré. Après refroidissement, on ajoute peu à peu, en agitant, 20 kilogrammes de jaune d'acridine (sulfate) et l'on chauffe dans une marmite en fonte ou émaillée, munie d'un agitateur, pendant 3 à 4 heures, à 180-185° C. Dès que la dissolution dans l'eau donne la teinte voulue, on fait arriver sur 200 kilogrammes de glace, on étend ensuite à 800 litres avec de l'eau et on filtre et précipite par le chlorure de zinc ou le sel marin. Teint le coton en nuances rouge-orangé pur.

Procédé de fabrication de matières colorantes jaunes à jaune-orangé de la série de l'acridine. Certificat d'addition au brevet pris le 9 décembre 1902, par COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 316721. — 7 mars. — 28 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le leucodérivé du jaune acridine par l'acide monochloracétique ou par les dérivés alcoylés de cet acide.

Production de colorants substantifs noirs, par BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, rep. par BLÉTRY. — (Br. 319790. — 20 mars. — 1er août 1902.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de colorants sulfurés noirs, consistant à traiter par le soufre et les sulfures alcalins, un mélange à poids égal, ou à peu près, de binitronaphtaline 1 : 8, 1 : 5 ou de binitronaphtaline brute ou de leurs produits de transformation solubles dans les alcalis obtenus par l'action de réducteurs alcalins ou par l'acide sulfurique fumant d'une part et de dérivés de la diphénylamine nitrohydroxylée, d'autre part, formés par la condensation de benzènes binitrés halogénés avec des dérivés du paraamidophénol.

Description. — Exemple : 120 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé, 40 kilogrammes de soufre et 50 kilogrammes d'eau sont mélangés. On y introduit coup sur coup à 100° C. 100 kilogrammes de noir cryogène BN et 35 kilogrammes de binitronaphtaline 1 : 8. On chauffe au bain d'huile graduellement à 200° C. La cuite s'étant solidifiée, on chauffe encore pendant environ 6 heures à 180° C. On peut remplacer le noir cryogène par n'importe quel noir.

Procédé de production de colorants monoazoïques pour laine susceptibles d'être chromés ou cuivrés sur fibre, par BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, rep. par BLÉTRY. — (Br. 319868. — 22 mars. — 2 août 1902.)

Objet du brevet. — Procédé de production de colorants monoazoïques au moyen des diazos de la β_2-naphtylamine substituée dans 1 par un atome d'halogène, un groupe nitré ou sulfoné ou leurs dérivés que l'on traite par des agents capables de fixer les acides minéraux et à combiner les diazos après coup avec des composants.

Description. — Exemple : Diazoter 257,5 kil. d'acide, 1 mol. 2-naphtylaminesulfonique ou 325 de 2-naphtylamine 1 : 5 disulfonate de potassium ou de sodium, saturer l'acide des groupes sulfonés par la soude de manière à avoir un excès de 1 ou 2 molécules. Laisser reposer 12 heures, puis chauffer à 50-60° C. On arrive à remplacer le chlore ou l'un des sulfos par un hydroxyle. Ajouter une solution concentrée de 180 à 200 kilogrammes de β-naphtol dissous dans la soude en quantité suffisante. Un

excès de naphtol accélère la réaction et augmente le rendement. Chauffer pendant plusieurs heures à 50-80° C. et précipiter par le sel marin.

Procédé de production directe sur la fibre de colorants sulfurés, par Actiengesellschaft für anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 319876. — 22 mars. — 2 août 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à foularder ou imprimer les cotons à l'aide de solutions contenant en même temps des polysulfures alcalins et certains dérivés aromatiques et à vaporiser la marchandise soit directement, soit après l'avoir fait sécher préalablement, en employant comme dérivés aromatiques le dinitro, le paramido, le nitroamidophénol, la o-p-dinitrooxydiphénylamine, etc.

Description. — *Exemple :* Foularder le coton à l'aide d'une solution renfermant, pour 1000 centimètres cubes, 180 grammes de tétrasulfure de sodium et 60 grammes de p-amidophénol. Vaporiser la marchandise pendant une heure sous la pression de l'atmosphère. Nuances noir-bleuâtre.

Procédé pour la fabrication industrielle de l'hématéine par oxydation directe de l'hématoxyline, par Jacquemin, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 319945. — 25 mars. — 4 août 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter l'extrait de campêche par un oxyde de manganèse ou tout autre corps pouvant servir d'intermédiaire entre l'hématoxyline et l'oxygène de l'air.

Production de colorants substantifs, par Badische anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 319965. — 26 mars. — 5 août 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le violet de méthylène, ses analogues ou leurs dérivés (Br. 308557. — 27 février 1902 et addition), par les trithiocarbonates ou orthothiocarbonates (Beilstein. *Handbuch III Aufl*, t. I, p. 887. Gélis. — *Berl. Ber.*, 1875, p. 1351) de préférence en présence du soufre.

Description. — *Exemple :* 240 kilogrammes de tétrasulfure de sodium sont dissous dans 160 kilogrammes d'alcool, ajouter 120 kilogrammes de sulfure de carbone, agiter et ajouter le mélange de 80 kilogrammes de violet de méthylène. Chauffer quelques heures en cohobant, puis on chauffe de nouveau jusqu'à disparition du violet. On filtre, distille l'alcool, reprend par l'eau chaude et précipite le colorant par un courant d'air en vert. On peut accélérer la formation de ce colorant en opérant en autoclave à une température plus élevée, par exemple 120° C.

Production de laques rouges à reflets jaunes, par Badische anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 319989. — 27 mars. — 6 août 1902.)

Objet du brevet. — Procédé de production d'un colorant monoazoïque en copulant le diazo de l'acide 2-naphtylamine 1 : 5 disulfonique avec le β-naphtol. 2° Production de laques rouges.

Description. — *Exemple* : Dissoudre 227 kilogrammes de 2-naphtylamine 1 : 5 disulfonate acide de sodium (Armstrong et Wynne. *Proceedings*, 1895, p. 238), dans 1000 litres d'eau chaude, ajouter 55 kilogrammes d'ammoniaque à 20 %, refroidir, ajouter 98 kilogrammes de nitrite, 225 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 1 : 25, 700 kilogrammes de glace. Verser la pâte du diazo dans 105 kilogrammes de β-naphtol, 120 kilogrammes de soude à 40° B., 180 kilogrammes de soude calcinée, 100 litres d'eau. Après une demi-heure, porter à l'ébullition, additionner de 5 000 kilogrammes d'une solution chaude de sel marin. Le colorant se dépose. On peut préparer des laques de baryum et de calcium.

Procédé de préparation de l'acide monoformyl α_1-α_2-naphtylènediamine-β_3-β_4-monosulfonique, par Gaes, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 320263. — 7 avril. — 13 août 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer l'acide α_1-α_2-naphtylènediamine-β_3 ou β_4-monosulfonique avec de l'acide formique qui se fixe sur l'un des groupes amidés ; préparation du même acide en chauffant le sel alcalin de l'acide diformylé correspondant avec 1 molécule d'acide α_1-α_2-naphtylènediaminesulfonique.

Description. — *Exemple* : Pulvériser ensemble 50 parties d'acide α_1-α_2-naphtylènediamine-β_3 ou β_4-sulfo avec 100 parties d'acide formique à 20 % pour faire une pâte. On chauffe pendant 5 heures environ à une température de 100 à 105° C. Après quoi on sépare l'eau et l'excès d'acide formique par distillation. 2° Faire bouillir, au réfrigérant ascendant, 24 kilogrammes d'acide α_1-α_2-naphtylènediamine-β_3 ou β_4-monosulfonique avec 14 kilogrammes de formiate de sodium et 80 kilogrammes d'acide formique à 75 % jusqu'au moment où une prise d'essai ne se laisse plus diazoter. On distille, dans le vide, l'excès d'acide formique et l'acide déformylé obtenu est dissous dans 300 litres d'eau. On ajoute, en agitant, 24 kilogrammes d'acide α_1-α_2-naphtylènediamine-β_3 ou β_4-sulfonique pour faire le dérivé monoformylé.

Production de colorants de la série de l'anthracène solubles dans l'eau. Certificat d'addition au brevet pris le 2 mars 1901, par Badische anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 308661. — 26 mars. — 8 août 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à condenser les oxydérivés de l'anthraquinone avec les sulfodérivés des amines aromatiques.

Description. — *Exemple* : Introduire dans 100 litres d'eau un mélange de 20 kilogrammes de quinizarine et de 40 kilogrammes de sulfanilate de sodium contenant 34 kilogrammes d'acide sulfanilique et chauffer 6 heures en autoclave à 190° C. Dissoudre dans l'eau chaude, filtrer et précipiter par le sel marin.

Production de colorants jaune-orangé basiques. Certificat au brevet pris le 8 octobre 1894, par Société pour l'Industrie chimique, rep. par Assi. — (Br. 241916. — 18 mars. — 2 août 1902.)

Objet du brevet. — Préparation de colorants de la série de l'acridine consistant à condenser 1 molécule d'acétaldéhyde avec 2 molécules identiques ou différentes d'une diamine en solution aqueuse ou

alcoolique en présence d'acides et à transformer les bases de la série du tétramidodiphénylméthylméthane ainsi obtenues en dérivés de l'acridine par leur chauffage avec des agents capables d'éliminer ou de séparer de l'ammoniac tels que HCl ou SO^4H^2, etc. à une température élevée avec ou sans autoclave. 2° Transformation des dérivés obtenus ci-dessus en amidoacridines alcoylées, à des températures de 100 à 200° C. en vase clos ou ouvert. 3° Transformation des dérivés ci-dessus (2°) en composés de l'acridinium alcoylés à l'azote de l'acridine en traitant les bases colorantes correspondantes avec les éthers halogénés des alcools, des éthers des acides alphylsulfos ou du diméthylsulfate (éther diméthylsulfurique) avec ou sans emploi d'un dissolvant indifférent convenable.

Certificat d'addition au brevet précédent. — (Br. 241916. — 20 mars. — 2 août 1902.)

Objet du brevet. — Préparation de nouvelles matières colorantes de la série de l'acridine en traitant les amidoacridines telles que le jaune d'acridine, la benzoflavine, l'amidotolylnaphtylacridine par des agents de condensation en vase clos ou ouvert.

Certificat d'addition au brevet ci-dessus. — (Br. 241916. — 21 mars. — 2 août 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer les produits de condensation résultant de l'union d'une molécule d'une métadiamine ainsi que leurs dérivés alcoylés avec une molécule d'une aldéhyde avec des acides ou des agents de condensation en vase clos ou ouvert.

Production de nouvelles matières colorantes teignant le coton sans mordant, par Chemische Werke vormals Dr Heinrich Byk, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 320369. — 12 avril. — 18 août 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer les dérivés nitrés des amides oxysubstitués de la diphénylamine ou de ses homologues ou de ses dérivés carboxylés ou sulfonés avec du fer métallique ou des sels de fer en présence de sulfures alcalins et de soufre de polysulfures, etc.

Description. — Exemple : Un mélange de 20 parties en poids de sulfure de sodium et de 4 parties de soufre chauffé à 110° C. est additionné d'un mélange de 4 parties de dinitrooxydiphénylamine obtenue par condensation du p-amidophénol avec le dinitrochlorobenzol 1 : 3 : 4, et 1,65 p. de sulfate de fer $FeSO^4\ 7\,H^2O$. On élève graduellement la température de la masse fondue jusqu'à 160° C. en agitant et en évaporant à siccité. Teint le coton non mordancé en bleu-noirâtre fort beau.

Production de nouveaux dérivés de l'anthraquinone, par Société anonyme des Produits Bayer. — (Br. 320481. — 18 avril. — 19 août 1902.)

Objet du brevet — Procédé de préparation de la 1 : 4 amidoanthraquinone et de la 1 : 4 : 5 : 8 tétramidoanthraquinone ou de leurs dérivés consistant à réduire la 1 : 4 nitroanthraquinone amidée, la 1 : 5 dinitro 4 : 8 diamidoanthraquinone ou les dérivés acidylés de ces produits et à saponifier s'il est nécessaire.

Description. — Exemple : Délayer 10 kilogrammes de nitroamidoanthraquinone 1 : 4 dans 400 litres d'eau, ajouter une solution de 20 kilogrammes de sulfure de sodium à 70 % de sulfure dans 20 kilogs de soude caustique à 30° B. Chauffer, il se fait une solution verte, puis le dérivé diamidé se sépare, en cristaux bruns. On filtre et purifie. Ce produit a des propriétés très basiques. Chauffé avec du nitrite et SO^4H^2 concentré, il donne la quinizarine.

Fabrication de colorants jaunes et jaune-orangé à rouge-orangé de la série de l'acridinium par Compagnie parisienne de Couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 320570. — 21 avril. — 20 août 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer les leucodérivés obtenus en chauffant avec HCl dilué le tétraminoditolylméthane (Br. allemand 52324) ou le dialcoyltétramidoditolylméthane (Br. allemand 70935) ou les tétralcoyltétramidodiphénylméthane (Br. allemand 59179 et 67609) à une température élevée en solution aqueuse diluée en présence de HCl avec alcool éthylique ou méthylique.

Description. — Exemple : 400 grammes de métatoluylènediamine, 1000 centimètres cubes d'eau, 400 centimètres cubes d'HCl concentré sont additionnés de 120 grammes d'aldéhyle formique à 40 %, à la température ordinaire. On remue et laisse reposer 12 heures. On ajoute alors 250 centimètres cubes d'HCl concentré et l'on chauffe en vase clos à 140° C. Après refroidissement, la solution du jaune d'acridine leuco ainsi obtenue est additionnée directement de 150 grammes d'alcool méthylique et chauffée de nouveau à 160-170° C. pendant 1 à 2 heures. La solution s'oxyde à l'air en donnant un jaune intense dont on peut hâter la formation par addition de 200 grammes de Fe^2Cl^6. Filtrer et précipiter par le sel ou le chlorure do zinc.

Production de colorants de la série de l'anthracène. Certificat d'addition au brevet pris le 14 janvier 1901, par Badische anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 307104. — 7 avril. — 18 août 1900.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à condenser les sulfos d'amines aromatiques avec les dérivés halogénés d'oxyanthraquinone

Description. — Exemple : Chauffer à 200° en autoclave, 25 kilogrammes de bromopurpurine préparée en traitant la purpurine dans l'acide acétique cristallisable, bouillant avec une quantité équivalente de brome, 40 kilogrammes de sulfanilate de sodium à 85 % et 100 litres d'eau jusqu'à complète transformation de la bromopurpurine, par refroidissement le colorant se précipite en cristaux mordorés.

Préparation de matières colorantes soufrées vertes, par Raison commerciale Kalle et Cº, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 320701. — 26 avril. — 21 août 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire fondre la p-phényloxythio-urée ou la p-oxythiocarbanilide avec du soufre et du sulfure de sodium On obtient une matière colorante verte teignant le coton en vert-bleu avec une nuance plus pure que celle donnée par la matière colorante connue à ce jour, dérivant de la p-oxyphénylthio-urée. Les teintures obtenues avec cette nouvelle matière colorante sont

très résistantes au lavage et au savon, ainsi qu'à la lumière ; par traitement ultérieur au chrome, les nuances deviennent plus bleues.

Description. — Exemple : Ajouter, à 110-140° C., au mélange fondu de 80 kilogrammes de sulfure de sodium et de 48 kilogrammes de soufre, 16,8 kil. de p oxyphénylthio-urée, puis on chauffe graduellement à 180° C. jusqu'à dessication.

Préparation de nouveaux produits de la série de l'anthracène, par Société anonyme des Produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 320821. — 19 avril. — 26 août 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer l'acide anthraquinone β-sulfonique avec des amines aromatiques de manière à obtenir des corps intermédiaires précieux pour la préparation d'autres dérivés de l'anthraquinone ou des colorants de grande valeur technique.

Description. — Exemple : Chauffer à 160-190° C., 10 kilogrammes des sel de toluidine de l'acide anthraquinone β-sulfonique et 100 kilogrammes de paratoluidine en ayant soin d'agiter. Le produit de condensation se sépare peu à peu en cristaux de couleur jaune orangé jaunâtre On laisse refroidir à 70° C. et l'on ajoute au mélange la double quantité d'alcool, on filtre, lave à l'alcool jusqu'à ce que celui-ci ne soit plus coloré en jaune clair.

Préparation de matières colorantes azoïques, Compagnie parisienne de Couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 320879. — 3 mars. — 27 août 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant : 1° à traiter les colorants monoazoïques dérivés de l'acide 1 : 8 naphtylènediamine-4-sulfonique par des acides. 2° A combiner avec une amine diazotée les produits du (n° 1).

Description. — Exemple : 47,2 p. de la matière colorante azoïque de l'acide naphtionique 1 : 8 naphtylènediamine-4-sulfonique, obtenue avec une molécule de chacun des composants, sont remuées pendant 18 heures avec 2000 parties d'eau et 240 parties d'HCl à une température de 90° C. (le bain d'huile à environ 105°). On précipite par le sel marin. Teint laine en violet. 49.5 p. de ce produit sont dissous à l'état de sel sodique dans 2,5 litres d'eau. On acidule une quantité suffisante avec HCl, de manière à obtenir une réaction acide au congo, puis on y fait couler une solution de nitrodiazobenzène obtenue avec 13,8 gr. de p-nitraline. Après 24 heures, on précipite par le sel. Teint laine en noir.

Production d'un colorant bleu de la série de l'anthracène. Cert. d'add. au brevet pris le 29 mars 1903, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 309503. — 26 avril. — 25 août 1902.)

Objet du brevet. — Production d'un colorant jaune de l'anthracène en traitant la β-amidoanthraquinone par le pentachlorure d'antimoine en présence de dissolvants organiques indifférents.

Description. — Exemple : Dissoudre entre 60-80°C 35 kilogrammes de $SbCl^5$ dans 100 kilogrammes de nitrobenzène Incorporer petit à petit 10 kilogrammes de β-amidoanthraquinone, puis faire bouillir pendant une heure ; refroidir, il se dépose des aiguilles jaunes.

Fabrication d'un dérivé bromé de l'indigo blanc et de l'indigo, par Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 231002. — 7 mai. — 30 août 1902).

Objet du brevet. — Procédé consistant à bromer l'indigo en faisant agir le brome en quantité suffisante pour former le produit de substitution.

Description. — Exemple : 50 kilogrammes d'indigo pâte blanc correspondant à 20 kilogrammes d'indigo sec sont additionnés lentement en remuant de 26 kilogrammes de brome. Quand le brome a disparu on délaye dans l'eau, on filtre, lave jusqu'à réaction neutre.

Production d'un nouveau dérivé soufré de la m-toluylénediamine et de colorants qui en dérivent teignant en jaune le coton, par Manufacture Lyonnaise de Matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 321122. — 14 mai. — 2 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer à 220° la m-toluylène diamine avec du soufre (voir Br. Allemand 86096. — Br. Anglais 22312. — 1895.)

Description. — Exemple : Fondre dans une marmite de fer munie d'un agitateur 50 kilogrammes de m-toluylènediamine avec 100 kilogrammes de soufre. La masse se liquéfie, il se dégage de l'hydrogène sulfuré. On porte à 190°C dans l'espace de 2 heures et on interrompt la cuisson. Le produit insoluble obtenu est solubilisé en le chauffant avec de la soude caustique concentrée ou avec du sulfure de sodium. La présence de l'eau est nécessaire et l'on ne doit pas dépasser 150°C.

Production de colorants soufrés brun-orangé, par Manufacture Lyonnaise de Matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 321183. — 15 mai. — 4 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer la m-toluylénediamine à une température supérieure à 220°C avec du soufre jusqu'à cessation de dégagement d'hydrogène sulfuré, puis le produit obtenu est chauffé à plus de 110°C avec une solution alcaline caustique ou avec un sulfure alcalin.

Description. — Exemple : 125 kilogrammes de soufre sont fondus dans une marmite en fer. On ajoute 50 kilogrammes de m-toluylénediamine dès que l'hydrogène sulfuré a cessé de se dégager tumultueusement ou chauffe dans une étuve à 250°C et, on laisse jusqu'à dessication et disparition d'odeur d'hydrogène sulfuré. On pulvérise et on ajoute 150 kilogrammes de sulfure de sodium en fusion, à 110-120°C il y a vive réaction et l'on continue à chauffer à 120°C jusqu'à solubilité dans l'eau.

Procédé pour la transformation des indophénols en dérivés soufrés teignant le coton non mordancé en bleu noir et noir. Cert. d'add. au brevet pris le 26 décembre 1898, par Société pour l'Industrie Chimique a Bale. — (Br. 284387. — 29 avril. — 4 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer les indophénols avec les polysulfures à des températures dépassant 100°C en vase clos ou dans un récipient à reflux.

Procédé de production de dérivés soufrés des indophénols à l'état pur. Cert. d'add. au brevet pris le 12 mars 1900, par Société pour l'Industrie Chimique de Bâle. — (Br. 298075. — 29 avril. — 2 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à éliminer l'alcool par distillation des cuites alcooliques obtenues d'après le brevet principal et à mélanger le résidu de la distillation avec des sels métalliques, de préférence des sels alcalins ou à dissoudre ce résidu dans l'eau et à séparer de la dissolution obtenue l'indophénol soufré au moyen de l'air ou d'autres oxydants tels que l'eau oxygénée, les hypochlorites.

Production de nouveaux colorants de la série de l'acridine, par Société Anonyme des Produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 321273. — 20 mai. — 6 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les bases libres des colorants dérivés de l'acridine par des acides gras monobasiques ou leurs dérivés pour obtenir des dérivés de l'acridine facilement solubles dans l'eau.

Description. — Exemple : Triturer 24 kilogrammes de jaune d'acridine (base libre) et 100 kilogrammes d'acide formique à 50 °/₀ et évaporer à sec le mélange au bain-marie en agitant continuellement. Teint soie et coton mordancé au tannin en jaune-verdâtre.

Préparation de matières colorantes soufrées brunes, par Raison Commerciale Kalle et Cie, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 321329. — 21 mai. — 8 septemère 1901.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de matières colorantes soufrées brunes au moyen de m-dinitrotoluols ou d'un mélange de ce corps consistant à fondre : 1° avec le sulfure de sodium et un peu de soufre ; 2° avec du tétrasulfure et du soufre à des températures relativement élevées ; 3° Transformation de la masse fondue en un produit soluble caractérisée par traitement de cette masse par le sulfure de sodium (voir Br. anglais 18489. — 1896).

Description. — Exemple : Fondre dans un récipient en fer 100 kilogrammes de sulfure de sodium, 20 kilogrammes de soufre puis dans cette masse fondue ajouter graduellement à 100-115° C 18 kilogrammes de dinitrotoluène. Après cette addition on concentre la masse en portant graduellement la température à environ 200-220° C et maintient 10 à 15 heures.

Production de produits intermédiaires formylés et de matières colorantes qui en dérivent, par les Fabriques de couleurs d'Aniline et d'extraits ci-devant Rod. Geigy, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 321351. — 22 mai. — 8 septembre 1902.)

Objet du brevet. — *A*) Procédé de préparation de la formylparaphénylènediamine et de la monoalcoylparaphénylènediamine formylée, consistant à traiter la paranitroformanilide, respectivement la paranitroalcoylformanilide par des réducteurs tels que le fer et l'acide acétique.

B) Production de dérivés formylés de sulfos ou de dérivés carboxyles des amines aromatiques en chauffant ces sulfos ou ces dérivés carboxylés respectivement leurs sels à l'état sec ou à l'état de solution aqueuse ou de suspension dans l'eau avec de l'acide formique avec ou sans formiate de soude. *C*) Production de mono ou polyazoïques ou partant des produits (*A*) : 1° En combinant les diazos de ces bases avec les composants usuels et éliminant le groupe formyle ; 2° Les diazos de ces bases avec les produits susceptibles de se rediazoter et combiner ces azos pour obtenir des diazos et élimination du groupe formylé ; 3° rediazoter les composés (2) et copuler avec les sulfos d'un naphtol ou d'un amidonaphtol. *D*) Production de colorants en partant des produits formylés des amidonaphtolsulfos et en les combinant avec des diazos. II) En les combinant avec les produits intermédiaires des dérivés diphényls avec les composants usuels en obtenant des azos mixtes.

Description. — Exemple : 66 kilogrammes de paranitroformanilide (Beilstein, Ed. III. Vol. II, p. 359) en pâte sont introduits dans un mélange de 20 kilogrammes de limaille de fer et d'acide acétique en remuant et chauffant. La réduction se fait et on précipite le fer par les moyens connus et on sépare par filtration ; la paramidoformanilide cristallise en aiguilles. 13,6 kil. de cet anilide sont diazotés avec 30 kilogrammes d'acide chlorhydrique et 7 kilogrammes de nitrite ; puis le diazo est introduit dans 25 kilogrammes du sel de soude de l'acide naphtylamine sulfonique 1 : 6 resp. : 1 : 7 en présence d'acétate de soude en excès. Le diazo est séparé par précipitation par le carbonate de sodium. On le dissout et on ajoute 7 kilogrammes de nitrite ; la solution est coulée dans HCl dilué en excès à 0°C. Le diazo se sépare ; on y introduit 25 kilogrammes de naphtylaminesulfonate de sodium 1 : 6 ou 1 : 7. Le colorant est ensuite rediazoté et combiné avec 24 kilogrammes de naphtolsulfonate de sodium 2 : 6. Alcalinisé par le carbonate de sodium : On précipite par le sel, puis on élimine le groupe formyl en chauffant avec une solution de 40 à 50 kilogrammes de soude.

Production de colorants de la série de l'acridine, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 321393. — 24 mai. — 9 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à produire des colorants jaunes de la série de l'acridine en chauffant à 250°C environ : 1° Les composés phtalylés de la nitrophénylène ou toluylène diamine avec ces bases, même en présence du chlorhydrate d'une de ces diamines avec ou sans addition de chlorure de zinc ou autres agents de condensation ; 2° L'anhydride phtalique avec la m-phénylène ou m-toluylène diamine en présence de leurs chlorhydrates avec ou sans addition de chlorure de zinc, etc.

Description — Exemple : Faire fondre dans une marmite en fer émaillé munie d'un agitateur et montée sur un bain d'huile 25 kilogrammes de mononaphtyltoluylènediamine (p. f. 192°C) 18 kilogrammes de métatoluylène diamine base, 10 kilogrammes du chlorhydrate de la même base, 14 kilogrammes de chlorure de zinc, chauffer 6 heures à 200-210° C Pulvériser la masse refroidie, laver avec 400 kilogrammes d'acide chlorhydrique très dilué à 50-60°C pour éliminer le chlorure de zinc extraire le colorant du résidu en faisant bouillir avec 30 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 20°B, etc.

Préparation de nouveaux colorants et de produits intermédiaires pour la préparation de certains colorants, par Société Anonyme des Produits Bayer. — (Br. 321521. — 29 mai. — 12 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Préparation d'acides sulfoniques dérivés du groupe de l'indol qui contiennent le sulfo dans le groupe benzénique, consistant à traiter les dérivés de l'indol par les sulfonants. Les dérivés de l'indol que l'on emploie sont par exemple l'α-méthyl-indol, le β^3-Pr^2 diméthylindol, leurs dérivés substitués alcoylés ou imidés que l'on peut obtenir en traitant d'après le procédé d'Emile Fischer (*Ann. der Chemie*, V. 236, p. 153-155) qui consiste à fondre la cétohydrazone correspondante avec le chlorure de zinc. Ces nouveaux sulfos de l'indol possèdent la propriété remarquable de se condenser avec la p-diaminobenzophénone et les composés alkylés qui en dérivent avec les auramines et les thiocétones correspondantes en produisant des colorants. Ils se combinent avec les diazos même en solution très acide.

CH
||
C = CH^3
AzH

Description. — Exemple : Faire dissoudre 10 kilogrammes d'α-méthylindol Pr_2 méthylindol dans 20 kilogrammes d'acide sulfurique monohydraté et l'on y verse peu à peu, en refroidissant, 80 kilogrammes d'acide sulfurique fumant à 20 % d'anhydride en veillant à ce que la température ne monte pas au-dessus de 60°C La réaction est terminée lorsque le produit est soluble et qu'il ne reste plus de méthylindol. L'acide libre colore en rouge cerise un copeau de sapin humecté d'acide chlorhydrique. Le sulfo résultant de 13,1 kil. de Pr_2-méthylindol est jeté dans 1000 litres d'eau glacée, on y ajoute le diazo de 9,3 kil. d'aniline. Après quelques heures le colorant se dépose, on filtre, lave et fait dissoudre dans une solution chaude de 6,5 kil. de carbonate sodique dans 500 litres d'eau et on précipite par le sel marin. Teint la laine en jaune verdâtre, très solide à la lumière.

Procédé pour la fabrication de nouvelles matières colorantes dérivées de l'anthraquinone. Cert. d'add. au brevet pris le 3 décembre 1894, par Farbenfabriken Vormals Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 243315. — 16 mai. — 12 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de sulfos consistant à condenser la purpurine sulfo avec des amines aromatiques en chauffant ensemble les corps au-dessous de 120°C. en présence d'agents de condensation.

Production de nouveaux colorants polyazoïques, par Société dite Actiengesellschaft für Anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 321626. — 30 mai. — 15 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de colorants différents de ceux du brevet allemand 97437, teignant directement le coton consistant à faire réagir les diazos sur des diazos de la formule

p-diamine < acide amidonaphtolsulfo H / m-diamine

et obtenus en combinant en présence d'un acide minéral libre le tétrazo d'une p-diamine avec l'acide amidonaphtosulfonique H et en combinant alors le produit intermédiaire formé en solution alcaline avec une métadiamine.

Description. — Exemple : Diazoter 18,4 kil. de benzidine avec 14 kilogrammes de nitrite et 90 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 12°B. Faire couler la solution claire dans une solution du sel neutre de soude de l'acide amidonaphtol H obtenue en dissolvant 32 kilogrammes de cet acide dans l'eau additionnée de la quantité théorique de carbonate sodique. On agite, le produit intermédiaire se sépare en noir. On ajoute une solution de 10,8 kil. de m-phénylénediamine, on alcalinise avec 45 kilogrammes de carbonate sodique, on agite, et on ajoute le diazo de 11 kilogrammes d'aniline dissous dans 60 grammes d'acide chlorhydrique à 12°B. Le colorant est séparé par le sel marin. Teint le coton non mordancé en bain de savon contenant du sel en nuances noir verdâtre intense.

Production de nouveaux acides nitroalphylacidylamidonaphtolsulfonique, nitroalphylamidoacidylamidonaphtolsulfonique, amidoalphylacidylamidonaphtolsulfonique ou amidoalphylamidoacidylamidonaphtolsulfonique et de nouvelles matières colorantes qui en dérivent, par Société pour l'Industie Chimique a Bale rep. par Armengaud aîné. — (Br. 321640. — 31 mai. — 15 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer les acides en question par l'action des chlorures nitroalphylés des nitroalphylisocyanates, nitroalphylisosulfocyanates sur les acides amidonaphtolsulfoniques ; 2° par traitement des acides nitrés par des réducteurs pour réduire le groupe nitré obtenu ; 3° à saponifier les acides acétylamidoalphylacidylamidonaphtolsulfos obtenus par l'action des chlorures acétylamidoalphylés sur les acides amidonaphtolsulfos. Ces acides qui contiennent un reste amidé diazotable dans le groupe alphylacidyl ou alphylamidiacyl non hydroxylé peuvent donner des colorants azoïques susceptibles d'être développés sur la fibre.

Description. — Exemple : 36 parties en poids d'acide amidonaphtolsulfonique 2 : 5 : 7 sont dissous dans 300 à 400 parties d'eau et la quantité de carbonate sodique nécessaire à la neutralisation. La dissolution obtenue est additionnée de 20 parties d'acétate de sodium et traitées dans un récipient pourvu d'un agitateur à la température ordinaire avec quantité suffisante de chlorure de métanitrobenzoyle (soit 30 à 35 parties) jusqu'à ce qu'une tate ne donne plus de diazo par l'acide chlorhydrique et le nitrite. L'acide est réduit par 15 parties d'acide acétique et peu à peu, en plusieurs heures, 100 à 200 parties de limaille de fer. On obtient l'acide métamidobenzomidonaphtolsulfo qui donne un diazo verdâtre, lequel donne un colorant rouge difficilement soluble après addition d'un alcali. 9 parties de cet acide sont dissoutes dans 150 grammes d'eau et 5 grammes de carbonate sodique à cette solution

préalablement refroidie à la glace, on ajoute la dissolution de diazobenzène dérivé de 24 parties d'aniline. Le colorant est isolé par les moyens ordinaires, teint le coton non mordancé en bain salin neutre ou alcalin, en rouge orangé qui, par diazotation sur la fibre et développement du β-naphtol peut être transformé en une nuance orangée plus vive, très solide au lavage, etc.

Production de produits de substitution des matières colorantes du groupe de l'indigo, par Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 322198. — 17 juin. — 29 septembre 1902).

Objet du brevet. — Procédé consistant à obtenir des dérivés bromés de l'indigo en le mélangeant avec de l'amidon bromé.

Description. — Exemple : On introduit dans un moulin à billes ou autres 50 kilogrammes de fécule séchée à 100°C et 18 kilogrammes de brome. On agite vivement pour mélanger au moyen du moulin. La combinaison est presque instantanée. On ajoute 26 kilogrammes d'indigo et l'on fait marcher le moulin, puis on additionne d'eau contenant de l'acide sulfureux avec un peu d'acide sulfurique. On chauffe à l'ébullition que l'on maintient une demi-heure. L'indigo bromé produit est filtré, lavé à l'eau chaude, pressé et séché. On peut préparer d'une façon analogue le dérivé dibromé.

Procédé de préparation de dérivés bromés de l'indigo, par Compagnie Parisienne de Couleurs d'Aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 322348. — 14 juin. — 30 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de l'indigo bromé par l'action de vapeurs de brome sur l'indigo sec ou sur l'indigo humide (voir B. Allemand 128575).

Description. — Exemple : On place sous une cloche de verre 21,3 gr. de brome, au-dessus du vase contenant le brome on place une plaque de verre avec 17 grammes d'indigo mélangé à 140 parties de sable. Quand le brome a disparu la substance pèse 177,8 gr. (théorie 178,9), on chauffe le produit bromé, il se dégage de l'acide bromhydrique et il se forme de l'indigo bromé. Pour préparer l'indigo bromé en présence d'eau on délaye l'indigo avec de l'acide sulfurique étendu, par exemple de 78 %, et on ajoute le brome au sulfate d'indigo cristallisé formé, etc.

Production de l'indol et de ses dérivés, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 322084. — 23 juin. — 30 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les composés organiques contenant le groupe R — AzH-CH^2 — CO (R = radical aromatique) tels que la phénylglycine ou acide orthocarboxylique pour la transformer en indol par les hydroxydes ou oxydes alcalins ou alcalino-terreux seuls ou mélangés, additionnés d'une matière capable de décomposer l'eau. Le rendement en indol augmente par addition de fer en limaille, sulfite, éthylate de sodium et autres réducteurs.

Description. — Exemple : Broyer intérieurement 200 kilogrammes de phénylglycine O carboxylate de potassium avec 500 kilogrammes de potasse caustique, chauffer 2 heures à 290°C. Après refroidissement dissoudre la cuite dans 20 fois son poids d'eau). Précipiter l'indigo par un courant d'air, épuiser les liqueurs alcalines ou bien évaporer de façon à entraîner la vapeur d'indol par la vapeur d'eau, puis précipiter l'indol par l'acide picrique, 10 grammes par litre d'eau additionné de 10 fois son poids d'acide sulfurique à 40°B.

Fabrication de colorants teignant directement le coton, par Chemische Fabriken Vormals Weiler Ter Meer, rep. par Faber. — (Br. 322500. — 27 juin. — 7 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir sur les produits intermédiaires formés par une molécule de p-diamine comme la benzidine, la tolidine et une nouvelle molécule d'une p-diamine en solution alcaline sodique, le nouveau produit intermédiaire formé étant ensuite combiné avec des amines, phénols ou leurs dérivés sulfonés ou carboxylés ; 2° faire réagir une nouvelle molécule du tétrazo d'une p diamine en solution sodique alcaline sur les disazos obtenus avec une molécule de p-diamine et 2 molécules de sulfo d'amidonaphtol et une molécule d'un azoïque quelconque.

Description. — Exemple : 9,2 kil. de benzidine sont diazotés. Le tétrazo est alcalinisé par la soude, on ajoute rapidement une solution alcaline de 17 kilogrammes d'acide amidonaphtol disulfonique H. Le produit intermédiaire est additionné d'une nouvelle solution de tétrazo de 9,2 kil. de benzidine en refroidissant et en maintenant alcalin. Le nouveau composé intermédiaire est encore combiné avec 17 kilogrammes d'acide amidonaphtolsulfonique H en solution alcaline. On précipite au bout de 24 heures par le sel marin. Teint coton non mordancé en bleu noirâtre.

Procédé perfectionné de préparation de l'indoxyle et de l'indigo, par Actiengesellschaft für Anilin Fabrication, rep. par Chasserent. — (Br. 322530. — 20 juin. — 8 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Production du phénylglycocolle, par action d'une molécule d'acide monochloracétique sur trois molécules au moins d'aniline ; 2° Préparation de dérivés de l'indigo et de l'indoxyle par chauffage du phénylglycocolle ses homologues et ses dérivés à chaîne latérale avec un alcali caustique ou un métal alcalin ; 3° substitution d'un alliage du métal alcalin au métal lui-même ; 4° substitution en tout ou en partie d'un alcoolate alcalin à l'alcali.

Description. — Exemple : 100 parties d'acide monochloracétique sont chauffées pendant 2 heures avec 300 parties d'aniline et 200 parties d'alcool. Quand la réaction est terminée on classe l'aniline par la vapeur d'eau et on produit le phénylglycocolle par l'acide chlorhydrique à 30 %; chauffer 500 parties de phénylglycocollate de potassium, 650 parties de chaux vive et alcoolate alcalin obtenu au moyen de 200 parties de sodium, à la température de 250°C.

Procédé pour la préparation de matières colorantes monoazoïques noires en partant des acides naphtolsulfamidosulfoconjugués, par Fabriques de Couleurs d'Aniline et d'Extraits, ci-devant Rod. Geigy, repr. par Armengaud jeune. — (Br 322603. — 28 juin. — 9 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner les acides naphtolsulfamidosulfoconjugués qui se

forment par l'action de l'ammoniaque sur les acides naphtolsultomono ou disulfoniques avec l'acide picramique. Teignent la laine en bain acide en nuances violet noirâtre ou bleu noir intense, très solides à la lumière et au foulon et égalisant bien.

Description. — *Exemple :* 22,2 kil. d'acide picramique sont diazotés avec 30 kilogrammes d'acide chlorhydrique et 6,9 kil. de nitrite. On fait couler le diazo dans une solution de 32,5 kil. de 1 naphtol 8 sulfamido 8 sulfonate de sodium dans 500 litres d'eau en présence de carbonate de soude en excès pour maintenir alcalin.

Production de colorants bleus substantifs, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 322784. — 4 juillet. — 16 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le violet de méthylène et ses analogues par le chlorure de soufre pour obtenir des colorants que l'on peut ensuite fondre avec du soufre et des sulfures alcalins.

Description. — *Exemple :* Introduire lentement en l'espace de 2 heures, à une température voisine de 10° C, 100 kilogrammes de violet de méthylène dans 700 kilogrammes d'acide sulfurique à 23 % d'anhydride, ajouter 100 kilogrammes de chlorure de soufre et chauffer le mélange à 30-35° C jusqu'à ce qu'une tâte étendue d'eau neutralisée et traitée par le chloroforme colore ce dernier en violet bleu et que la fluorescence du violet de méthylène ait disparu. On verse alors dans 4 000 kilogrammes de glace ensuite, on additionne d'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline faible, puis on arrose le colorant qui contient du soufre. Teint le coton en bain de sulfure alcalin en bleu violet. Chauffer 30 kilogrammes de colorant avec 100 kilogrammes de sulfure de sodium cristallisé, chauffé préalablement à 100° C. Après dissolution ajouter 30 kilogrammes de soufre puis dessécher en chauffant graduellement à 170° C. On peut employer le produit directement, mais il vaut mieux redissoudre dans 1 500 kilogrammes d'eau chaude et précipiter le colorant par un courant d'air. Teint le coton en nuances bleues.

Procédé de production de colorants indigotiques bromés, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 322864. — 7 juillet — 20 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à bromer l'indigo blanc, ses homologues ou analogues en présence d'un dissolvant neutre ou acide.

Description. — Suspendre dans l'eau 20 kilogrammes d'indigo blanc, puis, en ayant soin de bien agiter et en refroidissant par de la glace, verser 24 kilogrammes de brome dans 1 000 litres d'eau. Essorer et laver le produit. Teint le coton en nuances plus vives et plus rouges que l'indigo ordinaire.

Production d'un colorant insoluble dans l'eau au moyen du m-dinitro-p-diméthoxydiphénylméthane, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 322985. — 11 juillet. — 25 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à réduire le m-dinitro-p-diméthoxydiphénylméthane. — (Br. allemand 72490) pour obtenir une diamine facilement diazotable et dont le tétrazo se combine aisément au β-naphtol aussi bien sur la fibre qu'en dehors d'elle. Le colorant obtenu teint la fibre en rouge égalant celui de nitrosamine ou de p-nitraniline.

Description. — *Exemple :* 153 kilogrammes (1 mol) d'o-nitranisol sont mélangés à 15 ou 20° C avec 500 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° B. On ajoute à ce mélange refroidi à 1 ou 10° C 38 parties de formaldéhyde à 40 %. Après réaction on verse dans 500 parties d'eau, on filtre, lave, etc. Le produit obtenu est finement broyé et introduit peu à peu dans un mélange de 250 parties de limaille de fer, 500 parties d'eau et 30 parties d'acide acétique au bain-marie. Après réaction on alcalinise avec 10,6 p. de carbonate de soude, on filtre, lave le précipité par l'alcool pour obtenir le produit après distillation de l'alcool. On a ainsi la diamine qui se présente après purification sous forme de cristaux fusibles à 107° C. On tétrazote 33,1 p. de cette diamine à l'état de chlorhydrate dissoutes dans 1 000 parties d'eau avec 35 parties d'acide chlorhydrique à 21° B et 14 parties de nitrite Après tétrazotation on ajoute 40 parties d'acétate de soude et on étend d'eau jusqu'à ce que la solution soit portée à 2 000 litres. On foularde avec une solution de 20 parties de β-naphtol, 20 parties de soude caustique à 40° B, 50 parties d'huile pour rouge dans 900 parties d'eau et l'on sèche. Le tissu est ensuite passé dans une solution du tétrazo. Il est ensuite suspendu pendant 2 minutes à l'air, rincé et savonné à 50° C avec une solution de 5 parties de savon dans 100 parties d'eau et l'on sèche.

Procédé pour l'application pour la teinture d'un produit obtenu par précipitation à l'aide du tannin d'une dissolution d'indigo quelconque réduit, par Kurz, rep. par Thirion. — (Br. 323035. — 17 juillet. — 27 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but d'obtenir un produit destiné à la teinture et consistant à précipiter l'indigo réduit par une solution de tannin.

Description. — *Exemple :* 100 grammes d'indigo à 98 % sont délayés dans 2 litres d'eau chaude, on y ajoute 145 grammes de chaux vive éteinte dans un litre d'eau. On amène à 8 litres avec de l'eau à la température de 6-8° C. On ajoute peu à peu 80 grammes de poudre de zinc délayé dans 250 grammes d'eau. On chauffe 2 heures environ, puis on laisse en repos jusqu'au lendemain. On décante à l'abri de l'air et on lave 2 ou 3 fois avec de l'eau froide réduite avec 2 grammes par litre de chaux et un gramme de poudre de zinc. On y ajoute en brassant vivement une solution de 100 grammes de tannin dans 300 grammes d'eau. On filtre pour séparer le précipité. Ce produit peut se fixer directement sans mordant sur tissu, un court vaporisage suffit pour le réoxyder sur la fibre.

Nouveau procédé pour l'obtention de l'indigo par des plantes indigotifères, par Kurz, rep. par Thirion. — (Br. 323036. — 17 juillet. — 27 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter du tannin au liquide résultant de la dissolution ou à celui provenant de la réduction des plantes indigofères (1).

(1) Brevet publié le 21 février 1903.

B. — BREVETS AMÉRICAINS

Analysés par M. JANDRIER

Matière colorante bleue. L. CASSELLA et C°, à Francfort-s/M. — (Br. américain 709186. — 31 décembre 1901. — 16 septembre 1902.)

Cette matière colorante est obtenue en diazotant une molécule d'acide amidoacétonaphtalidesulfonique puis combinant successivement avec deux molécules de l'acide de Clève, diazotant de nouveau et finalement combinant avec une molécule d'acide 2 amido 5-naphtol 7-sulfonique.

C'est une poudre bleu-foncé à reflets bronzés facilement soluble dans l'eau avec une coloration bleu-brillant. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleu-noir et teint le coton non mordancé en bleu indigo résistant bien à la lumière

Préparation de matières colorantes jaunes de la série de l'acridine. L. CASSELLA et C°, à Francfort-s/M. — (Br. américain 709187. — 14 janv. — 16 sept. 1902.)

Ces matières colorantes sont obtenues en chauffant des dérivés de l'acridine ayant pour formule $C^{15}H^{11}Az.(AzX)^2$ dans laquelle X représente de l'hydrogène ou un radical alkylique, ou encore les leucodérivés de ces composés avec des amines aromatiques et de la formaldéhyde.

Les matières colorantes obtenues ainsi au moyen du jaune d'acridine sont solubles dans l'eau et dans l'alcool avec une coloration jaune et dans les acides minéraux étendus avec une coloration rouge. Elles teignent en jaune le coton traité au tanin.

Procédé de fabrication d'une matière colorante sulfurée bleue. A. POIRRIER, à Paris. — (Br. américain 708662. — 29 mars 1901 — 9 septembre 1902.)

On oxyde un mélange de paraphénylènediamine et d'un phénol, l'indophénol formé est dissous dans du sulfite de sodium et cette solution est traitée par le produit résultant de l'action du chlore ou du soufre sur les phénols.

Cette matière colorante se dissout facilement dans l'eau avec une coloration bleue. Les acides la précipite de sa solution aqueuse, ce précipité est très soluble dans les alcalis et les sulfures alcalins. Elle teint en bleu solide le coton non mordancé.

Matière colorante sulfurée bleue. L. CASSELLA et C°, à Francfort-s/M. — (Br. américain 709151. — 3 février. — 16 septembre 1902.)

Cette matière colorante obtenue en chauffant avec du soufre et des sulfures alcalins l'amidotolylparaoxyphénylamine, se présente sous la forme d'une poudre bleu-foncé difficilement soluble dans l'eau, mais facilement soluble dans ce liquide en présence d'alcalis caustiques et de sulfures alcalins et soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleu-foncé. Elle donne sur coton non mordancé des teintes bleues résistant très bien aux acides, à la lumière et au foulon.

Matières colorantes vertes. SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES USINES DU RHÔNE, à Lyon. — (Br. américain 709160. — 18 juin 1901. — 16 sept. 1902.)

Ces matières colorantes sont obtenues en condensant l'aldéhyde orthosulfométatoluylique avec une amine aromatique simple ou substituée et oxydant le leucodérivé formé.

Ces matières colorantes ont pour formule générale : $C^7H^6(SO^3H)COH(X^2)$ dans laquelle X représente un radical d'amine aromatique simple ou substituée.

La matière colorante obtenue au moyen de la diméthylaniline est soluble dans l'eau et donne sur laine et sur soie des teintes variant du vert brillant au bleu-vert, résistant bien aux alcalis.

Matière colorante azoïque rouge. ACTIEN GESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION, à Berlin. — (Br. américain 704825. — 3 mars. — 15 juillet 1902.)

Cette matière colorante est le sel de sodium d'un acide ayant pour formule :

$$C^6H^2\begin{cases}(1)\ OH\\ (2)\ Az = Az - C^6H^2\begin{cases}(1)\ CH^3\\ (2)\ AzH^2\\ (4)\ AzH - SO^2 - C^6H^4 - CH^3\end{cases}\\ (4)\ AzO^2\\ (6)\ COOH\end{cases}\qquad (sic)$$

obtenu en combinant le dérivé diazoïque de l'acide p-nitro-o-amidosalicylique avec l'orthoamidoparatoluolparasulfamidotoluol. Elle se présente sous la forme d'une poudre brune à reflets métalliques facilement soluble dans l'eau chaude. La solution aqueuse brun-rouge devient rouge foncé par addition d'alcali et rouge-orange par addition d'acide chlorhydrique. Dans l'acide sulfurique concentré elle se dissout avec une coloration jaune-rouge. Elle teint en jaune-rouge très solide la laine mordancée au chrôme.

Matière colorante azoïque rouge. ACTIEN GESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION, à Berlin. — (Br. américain 704826. — 3 mars. — 15 juillet 1902.)

Cette matière colorante est le sel de sodium d'un acide ayant pour formule :

$$C^6H^2\begin{cases}(1)\ OH\\ (2)\ Az - Az - C^6H^2\begin{cases}(1)\ CH^3\\ (2)\ AzH^2\\ (4)\ AzH - SO^2 - C^6H^4 - CH^3\end{cases}\\ (4)\ AzO^2\\ (6)\ AzO^2\end{cases}$$

obtenu en combinant le dérivé diazoïque de l'acide picramique avec l'orthoamidoparatoluolparasulfamidotoluol.

C'est une poudre brun-rougeâtre facilement soluble dans l'eau. Sa solution aqueuse orangée-rouge passe en jaune par addition de soude caustique ; les acides minéraux y produisent un précipité rouge. Elle se dissout en jaune dans l'acide sulfurique concentré et en rouge dans l'alcool. Sur laine mordancée au chrôme elle donne des teintes bordeaux très intenses et très solides.

Procédé de préparation d'une matière colorante monoazoïque. Farbwerke, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 714882. — 4 septembre 1901. — 2 décembre 1902.)

Cette matière colorante résulte de la combinaison de l'acide diazoparanitranilineorthosulfonique avec le β-naphtol. Elle est difficilement soluble dans l'eau et forme des laques rouges remarquables par leur solidité à la lumière.

Matière colorante azoïque jaune-orange. Farbwerke, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 714883. — 4 septembre 1902. — 2 décembre 1902.)

Cette matière colorante est obtenue en combinant l'acide diazoorthonitranilineparasulfonique avec le β-naphtol. Elle est soluble dans l'eau et forme des laques oranges très solides à la lumière.

Obtention de laques au moyen des couleurs sulfurées. Emile Fourneaux, à New-York. — (Br. américain 714687. — 5 avril. — 2 décembre 1902.)

On précipite par un sel d'un métal alcalino-terreux une solution d'une matière colorante sulfurée, on lave pour éliminer toutes les impuretés solubles puis on forme la laque en ajoutant à la liqueur alcaline renfermant le précipité un sel métallique convenable et on chauffe jusqu'à ce que la laque formée ait atteint tout le brillant désirable.

Préparation des cuves d'indigo. A. Playne, à Strond. — (Br. américain 715213. — 18 février. — 2 décembre 1902.)

On ajoute du zinc à la solution du bisulfite de sodium, le mélange est porté à l'ébullition en solution rendue alcaline, on décante ensuite et envoie la liqueur claire dans la cuve en dessous de la surface de l'eau.

Matière colorante anthracénique. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 715662. — 19 décembre 1900. — 9 décembre 1902.)

La méthylanthraquinone est nitrée, puis transformée en dérivé amidé qu'on transforme en dérivé halogéné et combinée à une amine aromatique.

Sulfonée, la matière colorante ainsi obtenue est soluble dans l'eau avec coloration bleu pur, elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration violet-rouge, elle est insoluble dans l'aniline, et soluble en bleu dans l'acide acétique glacial ; elle donne sur la laine non mordancée des teintes variant du bleu au vert.

Matières colorantes bleues pour laine. L. Cassella et Cie, à Francfort s/M. — (Br. américain 718181. — 27 juin 1902. — 13 janvier 1903.)

On obtient des matières colorantes bleues en combinant une paradiazoacétylalkylaniline avec un acide sulfoné du 1-8 dioxynaphtalène et saponifiant le produit ainsi obtenu.

Une de ces matières colorantes possédant la constitution :

$$Alk - AzH - C^6H^4 - Az = Az - C^{10}H^3(SO^3Na)^2\ (OH)^2$$

se présente sous la forme d'une poudre à reflets métalliques se dissolvant de l'eau avec une coloration bleu-rougeâtre, soluble avec une coloration rouge et les acides dilués et en violet rouge de l'acide sulfurique concentré. Elle teint la laine en bleu.

Matière colorante sulfurée. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 718342. — 11 février 1902. — 13 janvier 1903.)

Cette matière colorante est obtenue en traitant par le soufre et le sulfure de sodium, le sel de sodium de l'acide dinitrobenzylsulfonique de Mohr. Elle est insoluble d'une solution de carbonate de sodium à 10 %. Elle donne sur le coton non mordancé des teintes brunes qui ne sont pas sensiblement affectées par le bichromate et l'acide acétique et qui, traitées par l'acide nitreux et le β-naphtol passent au rouge.

Matière colorante azoïque rouge. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 718356. — 27 mai 1902. — 13 janvier 1903.)

On revendique de ce brevet une matière colorante qui réduite par le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique fournit de l'alpha amido β-naphtol et de l'acide 2-naphtylamine 1,5-disulfonique.

Matière colorante azoïque rouge. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 718389. — 8 mars 1902. — 13 janvier 1903.)

Cette matière colorante peut être obtenue au moyen de benzidine tétrazotisée, de paracrésol et d'acide 2-naphtol 6-8-disulfonique. Traitée par le zinc en poudre, la soude caustique et l'acide carbonique elle fournit de la benzidine et du 3-amido 4-hydroxytoluène. Sous l'action du chlorure stanneux et de l'acide chlorhydrique elle donne de l'acide 1-amido 2-naphtol 6,8-disulfonique.

Matière colorante azoïque. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 718032. — 4 mars 1902. — 6 janvier 1903.)

Cette matière colorante résulte de la combinaison du diazo de l'acide métamidobenzèneazosalicylique avec l'acide 1-naphtol, 4-sulfonique. Convenablement traitée par la poudre de zinc, la soude caustique de l'acide chlorhydrique, cette matière colorante fournit de la métaphénylène diamine et de l'acide paramidosalicylique. Traitée par le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique elle fournit de l'acide 2-amido-1-naphtol-4-sulfonique.

Matière colorante disazoïque. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 718028. — 6 novembre 1900. — 6 janvier 1902.)

La 1,5 naphtylène diamine est transformée en son dérivé tétrazoïque que l'on combine en proportion

équimoléculaire à l'acide salicylique. Il se forme un dérivé intermédiaire que l'on combine à un dérivé azoïque.

La matière colorante obtenue a pour formule :

1-5 naphtylènediamine ⟨ salicylique acide / acide 2-naphtol-3-6-disulfonique

par réduction elle fournit de la 1,5-naphtylènediamine de l'acide amidosalicylique et de l'acide 1,2-amidonaphtol, 3,6-disulfonique.

Matières colorantes noires polyazoïques. Actien Gesselschaft für Anilin Fabrikation, à Berlin. — (Br. américain 717550. — 13 juin 1902. — 6 janvier 1903.)

Ces matières colorantes sont obtenues en faisant réagir un dérivé diazoïque sur une matière colorante disazoïque de la formule :

Paradiamine ⟨ acide 1-8-amidonaphtol-3-6-disulfonique / métadiamine

obtenue elle-même en combinant en présence d'un acide minéral libre le dérivé tétrazoïque dérivé d'une paradiamine avec l'acide 1,8-amidonaphtol, 3,6-disulfonique.

Procédé de teinture. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 717749. — 2 octobre 1902. — 6 janvier 1903.)

On augmente la solidité des teintes produites par des matières colorantes sulfurées en soumettant les fibres à l'action des sulfites neutres.

Matière colorante azoïque jaune. Farbenfabrik, à Elberfeld. — (Br. américain 719048. — 11 octobre 1902 — 27 janvier 1903.

Cette nouvelle matière colorante est obtenue en combinant l'alphalméthylindol à l'acide diazoparasulfanilique. A l'état sec elle se présente sous la forme d'une poudre jaune soluble dans l'eau, l'alcool, l'ammoniaque et l'acide sulfurique concentré avec une coloration jaune. Elle donne sur laine des teintes jaune-vert solide à la lumière, aux acides et aux alcalis.

Matières colorantes azoïques jaunes. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 719049. — 11 août 1902. — 27 janvier 1903.)

Ces matières colorantes résultent de la combinaison des dérivés diazoïques des amines aromatiques avec les acides sulfoniques des dérivés de l'indol. Celle qui est obtenue en combinant la diazo orthotoluidine à l'acide sulfonique de l'α-méthylindol se présente à l'état sec sous la forme d'une poudre jaune, soluble dans l'eau, l'alcool, l'ammoniaque et l'acide sulfurique concentré avec une coloration jaune-orangé. Elle donne sur laine des teintes jaunes qui résistent bien à l'action de la lumière, des acides et des alcalis.

Procédé pour augmenter la solidité des teintures d'indigo sur les fibres végétales. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 720501. — 30 août 1902. — 10 février 1903.)

Les fibres teintes en indigo sont passées à l'huile pour rouge turc et traitées ensuite sur un sel d'aluminium.

Matières colorantes sulfurées jaunes. Anilin Color et Extract Works autrefois Geigy, à Bâle. — (Br. américain 722630. — 25 novembre 1902. — 3 mars 1903.)

On chauffe avec du soufre et de la benzidine des dérivés formylés de la métatoluylènediamine. Ces matières colorantes sont des poudres jaunes ou brunes soluble à chaud d'une solution faible de soude caustique ou de sulfure de sodium, insolubles dans l'alcool, l'éther et la benzine, elles donnent avec l'acide sulfurique concentré des solutions jaunes laiteuses. En bain de sulfure de sodium elles teignent en jaune le coton non mordancé.

Matières colorantes polyazoïques bleues. Levinstein Limited, à Manchester. — (Br. américain 722860. — 22 décembre 1902. — 17 mars 1903.)

Ces nouvelles matières colorantes sont obtenues en combinant le diazodérivé d'un composé amidoazoïque avec un nouvel acide benzylnaphtylamine sulfonique. Elles se dissolvent de l'eau avec une coloration bleue et donnant sur laine en bain acide des teintes bleues, brillantes et solides.

Matière colorante pour laine. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 722715. — 16 août 1902. — 17 mars 1903.)

Le diazodérivé de l'acide orthoamidophénolparasulfonique est combiné en 1,5 dioxynapthylène, puis on isole la matière colorante monoazoïque formée A l'état sec cette matière colorante est une poudre brune soluble de l'eau avec une coloration violette qui tourne au bleu par une petite addition de soude caustique tandis qu'une plus grande quantité la ramène au violet. Elle se dissout dans l'acide sulfurique à 66° Bé avec une coloration violet-noir qui passe en violet par addition de glace en même temps qu'il se forme un précipité. En bain acide elle donne sur laine des teintes violet-noir qui sous l'action oxydantes des sels de chrôme, passent au noir intense.

Matière colorante pour laine. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 722716. — 16 octobre 1902 — 17 mars 1903.)

Cette matière colorante est obtenue en combinant au 1,5-dioxynaphtalène, le dérivé diazoïque de l'acide orthoamidoparacrésolsulfonique. Elle se dissout de l'eau avec une coloration violette et de l'acide sulfonique à 66° B avec une coloration bleu-noir qui passe au violet par addition de glace en même temps qu'il se forme un précipité noir. En bain acide elle donne sur laine des teintes violet rouges qui par oxydation au moyen des sels de chrôme passent au noir intense

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par MM. BACH et JANDRIER

MÉTALLURGIE ET ÉLECTROMÉTALLURGIE

Traitement des minerais de nickel. Camillo PERRON, à Rome. — (Br. américain 709277. — 25 juin. — 16 septembre 1902.)

Les minerais sont lixiviés avec une solution de sulfure alcalin ammoniacal.

Traitement des minerais de cuivre. Constantin J. TOSSIZZA, à Paris. — (Br. américain 710346. — 6 août 1901. — 30 septembre 1902).

Les minerais sulfurés sont grillés puis dissous dans l'acide sulfurique, on électrolyse ensuite la solution au moyen d'anodes insolubles avec un voltage pouvant varier de deux dixièmes à huit dixièmes de volt et en faisant passer dans le bain un courant d'acide sulfureux.

Raffinage électrolytique du plomb et de ses alliages. A. G. Betts, à Lansinburg, N. Y. — (Br. américain 713277. — 9 janvier. — 11 novembre 1902.)

Ce procédé consiste à opérer dans un électrolyte renfermant de la gélatine et du fluosilicate de plomb.

Procédé pour combiner le titane au fer. A. J. ROSSI, à New-York. — (Br. américain 713802. — 3 mars. — 18 novembre 1902.)

On porte à une haute température (3500° Fahr.) un mélange de fer, d'acide titanique et de carbone.

Procédé de production d'antimoine métallique. F. C. SANDERSON, à Chelsea, N. Y. — (Br. américain 714040. — 25 juillet 1901. — 18 novembre 1902.)

Sur un bain fondu de sulfure de fer on ajoute du sulfure d'antimoine et un réducteur, du fer par exemple, l'antimoine réduit à l'état métallique est évacué et on peut alors répéter l'opération.

Produit métallurgique. J. STEVENSON Jr., à Sharon Pa. — (Br. américain 714618. — 30 septembre. — 25 novembre 1902.)

Ce produit présente la composition suivante : Manganèse 68 %. — Phosphore 25 %. — Carbone 5 % et impuretés contenant du fer 2 %.

Traitement des minerais de zinc. F. ELLERSHAUSEN et R. WESTERN, à Londres. — (Br. américain 715771. — 4 août. — 16 décembre 1902.)

Les minerais sont traités de façon à obtenir le zinc sous forme de sulfite double de zinc et d'ammoniaque, le cadmium se précipite par addition de zinc et le zinc lui même est précipité par l'ammoniaque.

Traitement des minerais renfermant des métaux précieux. F. W. MARTINO, à Sheffield. — (Br. américain 716847. — 7 octobre. — 23 décembre 1902.)

On peut séparer l'or des minerais renfermant en même temps du tellure, du séléninm, du soufre, de l'arsenic, de l'antimoine, de l'étain et du phosphore en chauffant dans un foyer réducteur un mélange de minerai pulvérisé et de sulfocarbure de baryum puis dissolvant les sulfures solubles formés et précipitant l'or de cette solution par le sulfocarbure de baryum.

Traitement de l'aluminium. E. L. ANDERSON, à Saint-Louis. — (Br. américain 916977. — 27 juillet 1901. — 30 décembre 1902.)

La surface de l'aluminium est soumise à l'action de l'acide fluorhydrique et le gaz formé est constamment éliminé. On peut faire usage d'un bain renfermant du fluorure de calcium, de l'acide nitrique et un chromate.

Traitement des minerais de cuivre. A. VON GERUET, à Londres. — (Br. américain 717565. — 16 juillet 1901. — 6 janvier 1903).

Les minerais renfermant de l'oxyde et du carbonate de cuivre sont soumis à l'action de l'anhydride sulfureux en évitant autant que possible l'oxydation de façon à n'obtenir que du sulfite de cuivre.

Procédé de soudure. HANS. GOLDSCHMIDT, à Essen. — (Br. américain 717840. — 19 juin 1901. — 6 janvier 1902.)

Ce procédé utilise la chaleur qui se produit lorsqu'on enflamme un mélange d'aluminium et d'oxyde métallique.

Procédé de traitement des minerais de cuivre. W. PAYNE, J. H. GILLIES et A. GONDOLF, à Crange, Nouvelle Galle du Sud. — (Br. américain 719132. — 19 juillet 1902. — 27 janvier 1903.)

Les minerais pulvérisés sont grillés pour être transformés en oxyde puis saturés avec une solution de sulfate ou de chlorure ferreux, grillés de nouveau, additionnés de sulfure ferreux ou de soufre et lixiviés à l'eau chaude. De la solution ainsi obtenue on précipite le cuivre.

Procédé d'extraction des métaux précieux de leur minerai. Z. B. STUART, à Los Angeles Col. — (Br. américain 719274. — 31 mars 1902. — 27 janvier 1903.)

Ce procédé n'est qu'une légère variante du procédé au cyanure avec injection d'air.

Procédé de traitement des minerais réfractaires. C. H. GAGE, a Denver Col. — (Br. américain 719207. — 29 août 1901. — 27 janvier 1903.)

Autre variante du procédé au cyanure ; on commence seulement par un traitement à l'acide cyanhy-

drique et à l'air chaud, puis on ajoute du cyanure. La solution est pressée sur un filtre à charbon saturé de sulfate de fer et électrolysée.

Procédé pour la préparation de l'aluminium. H. D. Schwahn, à Saint-Louis Mi. — (Br. américain 719698. — 6 avril 1900. — 3 février 1903.)

Ce procédé consiste à soumettre du sulfate d'alumine porté à une température suffisante, à l'action de gaz réducteur hydrocarboné renfermant du soufre.

Conversion des mattes cuivreuses en cuivre métallique. J. Mitchell, à Naco Arizona. — (Br. américain 719488. — 16 septembre 1902. — 3 février 1903.)

A de la matte fondue placée dans un convertisseur à revêtement basique ou acide, on ajoute de la silice à peu près pure, à l'état de fusion.

Procédé de cémentation. A. Frank, à Charlottenburg. — (Br. américain 718335. — 4 juin 1900. — 13 janvier 1902.)

Le métal est soumis à l'action d'un mélange d'acétylène et d'oxyde de carbone. Le métal doit être chauffé à une température suffisante pour permettre la séparation du carbone.

Procédé d'extraction du zinc. W. G. Waring, à Tyrone Pa. — (Br. américain 718554. — 14 juin 1902. — 13 juin 1903.)

Les minerais de substances qui renferment du zinc sont lixiviés au moyen d'une solution renfermant 1,5 °/₀ d'acide sulfurique ou son équivalent et additionnée d'un sel de fer. Après saturation de cette liqueur on la traite par du sulfure de zinc ou de l'hydrogène sulfuré pour précipiter certains métaux tels que le cuivre, l'argent et le cadmium, après filtration le zinc est précipité par l'hydrogène sulfuré et la liqueur acide renvoyée au lixiviateur.

Procédé d'extraction de l'or et de l'argent des minerais. R. et A. Kemper, à Rensselaer N. Y. — (Br. américain 718634. — 25 avril 1902. — 20 janvier 1903.)

Ce procédé consiste à lixivier les minerais avec une liqueur renfermant du cyanure de potassium, de l'hydrate de chaux et de l'acide carbonique, on introduit ensuite de l'air ou un agent d'oxydation dans la liqueur. L'or est ensuite précipité dans la solution par les procédés usuels.

Procédé de réduction des oxydes métalliques. E. G. Acheson, à Niagara Falls N. Y. — (Br. américain 718891. — 4 décembre 1900. — 20 janvier 1903.)

L'oxyde à réduire est mélangé à une quantité suffisante d'un corps réducteur. Ce mélange est introduit dans un four électrique à proximité des conducteurs électriques qui sont protégés par une couche d'un carbure réfractaire.

Procédé de séparation des métaux précieux de leur matte. F. R. Carpenter, à Denver Col. (Br. américain 718601. — 21 mai 1901. — 20 janvier 1903.)

Séparation électrolytique du cuivre d'avec le nickel, le cobalt, etc. Hans A. Fresch, à Hamilton, Canada. — (Br. américain 720235. — 2 novembre 1900. — 10 février 1902.)

On se sert comme anode du minerai ou d'une matte nickelifère, l'électrolyte est un sel alcalin dont l'acide est susceptible de s'unir aux métaux de l'anode. On électrolyse de façon à obtenir un dépôt de cuivre à la cathode dans un électrolyte de plus en plus riche en sels de nickel et de cobalt.

Procédé de traitement des minerais de nickel. Walter S. Adams, à Wayneswille N. C. — (Br. américain 723158. — 29 août 1902. — 17 mars 1903.)

Les minerais renfermant du fer et du nickel sont oxydés, traités par un acide concentré et lixiviés à l'eau chaude. De la solution ainsi obtenue on précipite le fer à l'état d'hydroxyde ferrique et le nickel à l'état de sulfure qu'on transforme ensuite en oxyde.

Procédé de traitement des minerais de nickel. Walter S. Adam, à Waynesville N. C. — (Br. américain 723159. — 29 août 1902. — 17 mars 1903.)

Après avoir amené le nickel en solution au moyen d'un solvant approprié, on le précipite à l'état d'oxalate que l'on transforme ensuite en oxyde.

Procédé de traitement des minerais siliceux renfermant des métaux précieux. F. R. Carpenter et J. B Berry. — (Br. américain 722809. — 13 juillet 1902. — 17 mars 1903.)

Ce procédé qui fait l'objet de nombreuses revendications peut se résumer ainsi. Les métaux précieux sont concentrés dans une masse noire de cuivre oxydé qu'on additionne de plomb et coupelle.

Séparation des métaux précieux de leurs solutions. J. P. Schuch, à Criplecreeck Col. — (Br. américain 722762. — 21 mai 1902. — 17 mars 1903.)

La solution est d'abord soigneusement neutralisée par un passage sur des couches successives de pierre à chaux ou phonolite, puis de zinc, de cendres de bois, d'amiante, de coke et de copeaux de zinc.

Extraction de l'étain de résidus de fer blanc. Eaton, à Brooklyn N. Y. — (Br. américain 723197. — 9 janvier. — 17 mars 1903.)

On chauffe les déchets dans un bain de bisulfite de sodium. On décante et précipite par l'électrolyse l'étain du bain.

Alliage de fer et de titane. A. J. Rossi, à New-York. — (Br. américain 721467. — 30 août 1902. — 24 février 1903.)

Cet alliage peut renfermer du fer, du carbone et de 2 à 5 °/₀ de titane, il est fusible à des températures voisines de celles de la fusion du fer ou de l'acier.

Alliage d'aluminium. A. Manhardt, à Vienne. — (Br. américain 721814. — 7 octobre 1901. — 10 mars 1903.)

A un mélange fondu d'étain, d'antimoine, de cuivre, de magnésium et de phosphore, on ajoute de l'aluminium fondu, puis du bicarbonate de sodium et du soufre.

Soudure. W. D. Baldwin, à Washington D. C. — (Br. américain 722273. — 3 août 1901. — 10 mars 1903.)

Cette soudure est formée de zinc 90 %, aluminium 5 % et antimoine 5 %.

Acier. C. H. Halcomb, à New-York. — (Br. américain 722504. — 21 janvier. — 10 mars 1903.)

Cet acier renferme moins de 1,20 % de carbone, de 6 à 15 % de molybdène, de 2,50 à 6 % de chrome et moins de 2 % de silice.

Extraction de l'or des solutions de cyanures. A. Priestler, à Gradina, Autriche. — (Br. américain 722455. — 5 novembre 1901. — 10 mars 1903.)

A la solution de cyanure acidifiée on ajoute une solution renfermant un sel de mercure et de cuivre, puis une solution renfermant un peu de ferrocyanure telle que la solution qui provient des bacs de précipitation par le zinc.

Procédé de réduction des minerais de fer. Marcus Ruthenburgh, à Philadelphie. — (Br. américains 722253 et 722254. — 10 juillet 1900. — 10 mars 1903.)

Le minerai finement divisé est traité à une température suffisante par des gaz réducteurs, puis le métal est fondu au moyen d'un courant électrique.

Procédé de fabrication du carbure de calcium. Donschan de Vulitch et Jules d'Orlowski, à Paris. — (Br. américain 701650. — 13 décembre 1900. — 3 juin 1902.)

Ce procédé consiste à faire arriver une masse de chaux, à l'état de fusion et exempte de carbone, en contact avec un hydrocarbure liquide, puis à laisser refroidir.

Procédé de fabrication de carbure de calcium. L. Roberts, à New-York. — (Br. américain 708921. — 18 mars 1897. — 9 septembre 1902.)

A de la chaux fondue on ajoute de l'anthracite.

Emploi du carbure de calcium pour la production des métaux alcalins. Chemische Fabrik Griesheim, à Francfort-s/M. — (Br. américain 710493 — 10 mars. — 7 octobre 1902.)

Ce procédé consiste à chauffer au rouge en l'absence d'oxygène, un mélange de carbure de calcium et d'un fluorure alcalin.

Préparation d'un carbophosphure de calcium. Ampère Electrochemical C°, à East Orange N. J. — (Br. américain 716182. — 20 avril 1898. — 16 décembre 1902.)

On amène à l'état de fusion un mélange de phosphate de chaux, de chaux et de charbon. Le produit obtenu possède une structure cristalline et s'enflamme spontanément à l'air.

Produit réfractaire. The Acheson Chemical C°, à Niagara Falls N. Y. — (Br. américain 722792 et 722793. — 20 novembre 1902. — 17 mars 1903.)

On chauffe un mélange convenable de silice et de charbon, il se forme un composé chimique qui est neutre vis-à-vis des scories acides ou basiques, insoluble dans le fer fondu, inattaqué par les gaz des hauts-fourneaux et susceptible de réagir avec l'acide fluorhydrique.

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé de préparation de l'acide sulfurique. N. P. Pratt, à Atlanta. — (Br. américain 715142. — 21 décembre 1901. — 2 décembre 1902.)

Les gaz à leur sortie des chambres de plomb sont refroidis, puis renvoyés de nouveau dans les chambres.

Utilisation de l'acide résiduaire ayant servi à galvaniser. H. E. Howard et G. Hadley à Halesowen près Birmingham. — (Br. américain 715804. — 9 août. — 16 décembre 1902.)

On transforme les sels ferreux en sels ferriques par addition de chlorure de chaux, on précipite ensuite l'hydrate ferrique par addition d'alcali et on a alors une solution de laquelle on peut précipiter le zinc.

Procédé d'obtention d'acide acétique. C. J. Bradburg, à Boston. — (Br. américain 715749. — 9 juin. — 16 décembre 1902.)

Ce procédé consiste à faire arriver à la partie supérieure d'une colonne à plateaux un mélange d'acide chlorhydrique et de pyrolignite de chaux pendant qu'on injecte de la vapeur à la partie inférieure.

Procédé de concentration des gaz. H. A. Frash, à New-York. — (Br. américain 715778. — 29 avril 1899. — 16 décembre 1902.)

Ce procédé appliqué à l'acide sulfureux consiste à faire passer ce gaz refroidi et sous pression dans une solution aqueuse d'acide sulfureux, ce qui s'échappe est recueilli dans de l'eau froide et de la solution sursaturée d'acide sulfureux on extrait de ce gaz pur en ramenant à la pression atmosphérique. Ce procédé présente une certaine ressemblance avec celui de Hasenclever.

Chlorure double d'ammonium et de cobalt. H. A. Frasch, à Hamilton, Canada. — (Br. américain 717183. — 7 août 1901. — 30 décembre 1902.)

A ce sel, qui n'est pas un sel double mais bien un chlorure ammoniacal, l'auteur attribue la formule $Co(AzH^3)^2Cl^2 + 4AzH^3$. Il se formerait par l'addition d'un chlorure à une solution de cobalt sursaturée

d'ammoniaque. Sa formation et celle du sel de nickel correspondant permettraient de séparer ces métaux des autres métaux ayant leurs hydroxydes solubles dans l'ammoniaque.

Procédé de préparation du cyanure de sodium. Fritz Roessler, à Francfort-s/Mein. — (Br. américain 716350. — 11 mars. — 16 décembre 1902.)

On obtient du cyanure de sodium anhydre en faisant passer des gaz renfermant de l'acide cyanhydrique dans une solution concentrée de soude caustique à une température supérieure à 33°C.

Procédé de préparation de sulfites et bisulfites. H. H. Wing, à Buffalo N. G. — (Br. américain 716330. — 26 mars 1900. — 16 décembre 1902.)

Ce procédé, dont la nouveauté nous échappe, consiste à faire arriver des gaz renfermant de l'acide sulfureux sur des hydrates de calcium ou de magnésium ; on sépare les sulfites formés, on les met en suspension dans une nouvelle eau et traités par les gaz sulfureux, ils se transforment en bisulfites. Allons tant mieux !

Procédé d'obtention de chlorure de sulfuryle. Badische anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 716248. — 29 novembre 1901. — 16 décembre 1902.)

Ce procédé consiste à faire réagir le chlore liquide sur l'acide sulfureux dans le même état en présence d'un corps favorisant leur combinaison, le camphre par exemple.

Préparation des chlorates par électrolyse. R. Threl Fall, à Birmingham. — (Br. américain 716789. — 2 mai. — 23 décembre 1902.)

Une partie du courant nécessaire à la transformation de l'électrolyte est envoyée dans un vase spécial renfermant une cathode plongée dans un électrolyte susceptible de fournir un alcali et produisant en même temps une quantité correspondante et supplémentaire de chlore dans le vase principal.

Procédé d'obtention d'hydroxydes métalliques. H. P. Blackmore, à Mount Vernon N. Y. — (Br. américain 717328. — 13 septembre. — 30 décembre 1902.)

Ce procédé qui fait l'objet de nombreuses revendications peut se résumer comme il suit : On fait passer un courant d'oxygène à travers du plomb fondu additionné de carbonate de sodium, il se forme un plombate qui, traité par l'hydrogène, fournit de l'hydroxyde de sodium et du plomb.

Préparation d'hydrosulfite pour la réduction de l'indigo. Badische anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 719720. — 20 décembre 1899. — 3 février 1903.)

Cet hydrosulfite est obtenu en réduisant un mélange de bisulfite de soude et d'acide sulfureux à l'état pur, il a pour formule $Na^2S^2O^4 + 2H^2O$; 100 centimètres cubes de sa solution à 17°Bé renferment 9 grammes ou plus d'hydrosulfite de sodium.

Obtention de poudres métalliques. Camille Berton, à Paris. — (Br. américain 719725. — 16 mai 1902. — 3 février 1903.)

Les métaux facilement fusibles sont amenés, par une forte pression, à s'écouler par un petit orifice à la sortie duquel ils sont intimement mélangés par projection sur un autre fluide également sous pression.

Procédé de régénération des substances de contact. Farbwerke, à Hœchst s/M. — (Br. américain 720361. — 6 mars 1902. — 10 février 1903.)

On régénère les substances de contact platinées servant à l'obtention de l'acide sulfurique anhydre en faisant passer sur ces substances, un mélange de vapeur, d'oxygène et de gaz purifiés provenant de la combustion des pyrites jusqu'à ce que ce mélange ne renferme plus d'arsenic.

Procédé de production d'anhydride sulfurique. A. Clemm, à Mannheim. — (Br. américain 716985. — 7 octobre 1899. — 30 décembre 1902.)

Un mélange aussi sec que possible d'air et d'acide sulfureux est envoyé sur du sulfate de cuivre chauffé au rouge ou sur des fragments poreux imprégnés du même sel.

Procédé d'obtention d'hydrogène sulfuré pur. W. G. Waring, à Tyrone Pa. — (Br. américain 718556. — 14 juin 1902. — 13 juin 1903.)

L'acide sulfureux est absorbé dans une solution concentrée de sulfite de sodium, après saturation on ajoute du carbonate de baryum pour former un sulfite de baryum qu'on réduit en sulfure par calcination avec du charbon, sur ce sulfure on fait réagir l'acide carbonique de l'opération précédente il se dégage de l'hydrogène sulfuré pur et il se reforme du carbonate de baryum.

Procédé d'obtention d'un pigment blanc pur. W. G. Waring, à Tyrone Pa. — (Br. américain 718555. — 16 juin 1902. — 13 janvier 1903.)

En résumé, ce procédé consiste à ajouter une émulsion formée de chlorure de baryum et d'oxyde de magnésium à une solution de sulfite et de chlorure de zinc. Le pigment obtenu est un mélange en proportions variables de sulfite de baryum et d'oxyde de zinc.

Procédé d'obtention d'un pigment. W. J. Armbruster, à Saint-Louis. — (Br. américain 719073. 26 mai 1902. — 27 janvier 1903.)

Ce pigment est obtenu en mélangeant des solutions renfermant de l'hydrate et du chlorure de baryum, du carbonate de sodium et du sulfate de zinc. Le précipité contient 197 parties de carbonate de baryte, 95 parties d'hydrate de zinc et 233 parties de sulfate de baryte.

Procédé et appareil pour la production d'anhydride sulfurique. John Herreschoff, à Brooklyn N. Y. — (Br. américain 719332 et 719333. — 10 janvier 1902. — 27 janvier 1903.)

Le mélange d'air et d'anhydride sulfureux qui s'est échangé en passant sur les substances catalytiques est refroidi par mélange avec les gaz n'ayant pas encore passé sur ces substances.

Procédé d'obtention d'hydrate de baryum. United Baryum C° à East, Orange N. J. — (Br. américain 720927. — 11 octobre 1901. — 17 février 1903.)
On chauffe en présence d'eau le mélange de sulfure et d'oxyde de baryum, on fait ensuite cristalliser rapidement, de façon à obtenir de petits cristaux qu'on lave, sèche, fait fondre dans leur eau de cristallisation et traite à l'état de fusion par la vapeur surchauffée et le sulfite de zinc.

Production de carbonates et de chlorures. G. F. Rendoll, New-York. — (Br. américain 721091. — 27 janvier 1902. — 17 février 1903.)
Les minerais de plomb grillés devenus spongieux sont, après un traitement pour l'élimination du fer, traités par l'acide acétique chaud. L'acétate basique formé est traité par un courant d'acide carbonique obtenu en décomposant un carbonate alcalin par l'acide chlorhydrique.

Procédé d'obtention de phosphates solubles dans le citrate. W. Wolters à Magdeburg-Buckau. — (Br. américain 721489. — 11 février 1898. — 24 février 1903.)
On chauffe à une température d'au moins 1200°, un mélange formé de phosphate de chaux 100 parties, craie 80 parties et silicates alcalins ou alcalino terreux 84 parties. Après refroidissement la masse est soluble dans le citrate.

Production d'amidon en morceaux. J. M. Lyman, à Chicago. — (Br. américain 721314. — 8 août 1902. — 24 février 1903).
On fait un mélange intime de 80 parties d'amidon pulvérisé et de 20 parties d'eau, on le porte à une température de 92°C. à l'air libre d'abord, puis sous pression jusqu'à ce que le mélange se solidifie, on le coupe ensuite en morceaux que l'on sèche à une température de 32°C.

PRODUITS ORGANIQUES A L'USAGE MÉDICAL ET DIVERS

Procédé pour la production de chloral. Jules-Adolphe Besson, à Caen. — (Br. allemand 133021, du 26 avril 1900.)
L'alcool préalablement chloré est exposé à l'état de vapeur à l'action du chlore humide, ce qui a pour résultat de décomposer l'alcoolate de chloral formé lors de la chloruration de l'alcool. Le produit à traiter par l'acide sulfurique est donc formé par le chloral et l'hydrate de chloral et fournit à son tour un produit exempt d'éther.

Procédé pour la préparation de la pseudotropine. E. Merck, Chemische Fabrik, à Darmstadt. — (Br. allemand 133564, du 27 juillet 1901).
En faisant chauffer en vase clos à la température de 180 à 220° les produits d'addition d'acides halogénés et de tropidine avec des agents hydrolysants, on transforme la tropidine en pseudotropine.

Procédés pour extraire l'eucalyptol de l'essence d'eucalyptus ou autres liquides contenant de l'eucalyptol. E. Merck, Chemische Fabrik, à Darmstadt. — (Br. allemand 132606, du 20 juin 1901.)
L'essence d'eucalyptus est traitée par l'acide arsénique. L'eucalyptol (cinéol) forme avec cet acide, de même qu'avec l'acide phosphorique, un composé cristallin facile à séparer et à laver. En faisant distiller le produit dans un courant de vapeur, on élève le cinéol et régénère l'acide arsénique.

Procédé pour la production d'un produit contenant un composé de tannin, d'hémoglobine et d'acide pepsine chlorhydrique. D. Hermann Stern, à Berlin. — (Br. allemand 132510, du 26 octobre 1900.)
On traite du sang frais par de l'acide pepsinechlorhydrique et on précipite le mélange par l'alcool à 96 % environ de tannin.

Procédé pour la production de sels alcalins solubles de l'albumine. Kalle et Cie, à Biebrich. — (Br. allemand 133587, du 2 février 1900 ; addition au br. 129031, du 2 février 1900.)
Les sels alcalins solubles des produits de dédoublement de l'albumine possèdent la propriété d'amener à l'état colloïdal les métaux lourds ou leurs oxydes. Il s'est trouvé que le sel potassique des albumoses, à l'exception des deutéroalbumoses est doué de la même propriété. Le procédé de préparation de ce sel consiste à soumettre les albumoses en solution alcaline à la dialyse. Le sel pur reste dans le dialyseur.

Procédé pour la production de sels alcalins des produits de dédoublement de la caséine obtenus par hydrolyse en solution alcaline. Kalle et Cie, à Biebrich. — (Br. allemand 132322, du 19 juillet 1901 ; addition au brevet 129031, du 2 février 1900).
Soumises à l'hydrolyse en solution alcaline, les albumines fournissent des acides protalbique et lysalbique (br. 129031.) Des produits analogues s'obtient aussi par l'hydrolyse alcaline de la caséine. Ils ont des propriétés acides plus prononcées que les produits de dédoublement de l'albumine et fixent plus de base que ceux ci.

Procédé pour l'obtention de corps gras iodés et bromés. E. Merck, à Darmstadt. — (Br. allemand 135835, du 30 novembre 1901 ; addition au brevet 96495, du 8 avril 1897.)
Au lieu du chlorure d'iode ou de brome, on fait agir sur les corps gras de l'acide iohydrique ou bromhydrique en quantité suffisante pour former les produits les plus iodés ou bromés possibles théoriquement. Les corps gras halogénés ont la même saveur et le même aspect que les corps gras ordinaires. Ils ne donnent ni la réaction de l'acide l'iodhydrique, ni celle de l'iode libre.

Procédé pour l'obtention de produits aisément solubles contenant de la caféine et de la quinine. Schröder et Kraemer, à Hambourg. — (Br. allemand 133983, du 19 novembre 1899; addition au br. 106496, du 6 mars 1898.)

A la place du chlorhydrate de quinine, on peut employer l'iodhydrate ou le bromhydrate. Les sels de quinine et de caféine sont fondus ensemble avec ou sans solvant.

Procédé pour la production d'éthers carboniques dérivant des alcaloïdes du quinquina. Vereinigte Chinin-Fabriken, Zimmer et Cie, à Francfort-s/M. — (Br. allemand 134308, du 13 octobre 1901; addition au brevet 117095, du 28 février 1899.)

Lorsqu'on fait agir 2 molécules de quinine sur 1 molécule de carbonate de phénol à une température élevée, il se forme un carbonate de quinine avec un rendement théorique :

$$2\,(C^{20}H^{24}Az^{2}O^{2}) + CO(OC^{6}H^{5})^{2} = CO(C^{20}H^{24}Az^{2}O^{2})^{2} + 2\,C^{6}H^{5}OH.$$

Procédé pour la production d'éthers carboniques dérivant des alcaloïdes du quinquina. Vereinigte Chinin-Fabriken, Zimmer et Cie, à Hambourg. — (Br. allemand 134307, du 15 novembre 1901; addition au brevet 117095, du 28 février 1899.)

La réaction décrite dans le brevet précédent est effectuée à une température ne dépassant pas 150°, afin d'éviter la décomposition des alcaloïdes.

Procédé pour la production de quinine acétylée. (Chemische Fabrik von Heyden, Action Gesellschaft, à Radebeul, près Dresde. — (Br. allemand 134370, du 24 août 1901.)

On obtient une quinine acétylée presque dépourvue de saveur soit en évitant l'emploi de l'eau ou de l'alcool dans la préparation de ce produit, soit en faisant recristalliser le produit dans un solvant exempt d'eau et d'alcool. Ainsi obtenue l'acétylquinine se présente en cristaux incolores fusibles entre 116 et 117°. L'acétylquinine amère de Hesse fond à 108°.

Procédé pour l'obtention de composés de zinc et de gélatose. Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 134197, du 17 avril 1901.)

On fait agir des sels de zinc en solution sur les albumoses de la gélatine (gélatoses). Les produits ainsi obtenus sont moins irritants que les produits à base de zinc connus jusqu'à présent.

Procédé pour l'obtention d'acides gras iodés contenant du soufre. Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 135043, du 26 septembre 1901; addition au brevet 132791, du 5 juillet 1901.)

Le procédé décrit dans le brevet principal peut aussi être étendu aux acides gras libres, comme l'acide oléique ou l'acide linolique. Les produits forment des sels solubles dans l'eau.

Procédé pour la production de pâtisseries contenant du bromure de sodium. Béla Hoffmann, à Budapest. — (Br. allemand 135417, du 28 avril 1901.)

A la place du sel marin, on ajoute à la pâte du bromure de sodium. La pâtisserie est destinée à l'usage des épileptiques.

Procédé et appareil pour la stérilisation de l'iodoforme en poudre cristalline. Ludwig Freund, à Berlin. — (Br. allemand 133573, du 20 août 1901.)

L'iodoforme est chauffée sous l'eau et à l'abri de l'air à une température de 100 à 115° (sous pression) et desséché après stérilisation.

Procédé pour la production de mono-p-phénétidide de l'acide agaricique. J.-D. Riedel, à Berlin. — (Br. allemand 134981, du 26 novembre 1901; addition au brevet 130073, du 1er octobre 1901.)

D'après le procédé décrit dans le brevet principal, on obtient de diparaphénétidide de l'acide agaricique en condensant 1 molécule de cet acide avec 2 molécules de p-phénétidine. L'inventeur a trouvé que le même acide se laisse condenser avec 1 molécule de p-phénétidine pour fournir une mono-p-phénétidide soluble dans les alcalis et répondant à la formule $C^{24}H^{35}AzO^{5}$. Le produit ainsi obtenu est employé en thérapeutique.

Procédé pour l'obtention d'un nouveau dérivé de l'aloïne. Dr Eugène Seel, à Stuttgart. — (Br. allemand 134987, du 12 juillet 1901.)

En faisant agir sur l'aloïne de 3 à 5 molécules de persulfate de potasse ou d'ammoniaque, on obtient un nouveau dérivé de l'aloïne qui est selon toute vraisemblance un hydrure de l'oxyde de méthyltrioxyanthraquinone (?). Ce nouveau produit est un peu moins laxatif que l'aloïne, mais en revanche il n'exerce aucune influence nocive sur les reins.

Procédé pour la production de dérivés de la pyrimidine. Dr Wilhelm Traube, à Berlin. — (Br. allemand 135371, du 3 septembre 1901.)

Sur les amidines de la formule ci-contre :

$$R.C\begin{cases} AzH^{2} \\ AzH \end{cases}$$

on laisse agir des dérivés de l'éther cyanacétique contenant un métal à la place de l'un des atomes d'hydrogène méthylénique. La réaction s'effectue d'après l'équation suivante :

$$R.C\begin{cases} AzH^{2} \\ AzH \end{cases} + \begin{matrix} CO.OC^{2}H^{4} \\ | \\ CHMe \\ | \\ CAz \end{matrix} = Me.OC^{2}H^{5} + R.C\begin{cases} AzH.CO \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH^{2} \\ \quad\quad | \\ Az - C : AzH \end{cases}$$

Les produits obtenus se laissent facilement convertir en dérivés précieux de la purine.

Procédé pour l'obtention de thioxanthines alcoylées. C.-F. BOEHRINGER et Fils, à Waldhof, près Mannheim. — (Br. allemand 133300, du 26 juillet 1901 ; addition au brevet 128177, du 5 février 1901).

Le brevet 128117 décrit un procédé pour la préparation de thioxanthine (2.6 dioxy. 8. thiopurine) au moyen d'acide urique et de sulfure de carbone. On a trouvé que les acides uriques alcoylés au noyau alloxanique, par conséquent, les acides 1. alcoylés, 3. alcoylés et 1.3. dialcoylés pouvaient être par le même procédé transformés en thioxanthines alcoylées.

Procédé pour isoler l'acide gaïacolsulfonique décrit dans le brevet 109789. F. HOFFMANN. LA ROCHE et Cie, à Bâle. — (Br. allemand 132645, du 28 juin 1900.)

Pour extraire cet acide gaïacolsulfonique du produit de la sulfonation du gaïacol, on traite ce produit par une solution saturée de chlorure de potassium ou de sodium. Par refroidissement, le sel potassique ou sodique de l'acide gaïacolsulfonique se sépare à l'état pur.

Procédé pour l'obtention d'un désinfectant. Dr Théodore WEYL, à Charlottenburg. — (Br. allemand 135898, du 24 mars 1901.)

On fait passer des gaz contenant de l'ozone dans la benzine chauffée à 60° au moins.

Procédé pour la production de matières premières pour la thérapie et la parfumerie. Charles MOUREU, à Paris. — (Br. allemand 132802, du 8 janvier 1901.)

En traitant par l'acide carbonique les dérivés sodiques des hydrocarbures acétyléniques (heptine, actine), on obtient des acides acétylènecarboniques en C^8 et C^9.

Procédé pour la production d'acide monométhylpyrocatéchinesulfonique ou d'acide monoéthylpyrocatéchinesulfonique. HOFFMANN, LA ROCHE et Cie, à Grensbach, Baden. — Br. allemand 132607, du 19 février 1901).

Les acides sulfoniques obtenus en traitant le vératrol ou l'éther diéthylique de la pyrocatéchine par l'acide sulfurique fumant à une température ne dépassant pas 80°, sont chauffés sous pression avec des alcalis caustiques.

Procédé pour obtenir des solutions facilement résorbables au moyen de baumes visqueux. EVERS Frères, à Düsseldorf-Reisholz, — (Br. allemand 134185, du 28 avril 1901.)

La viscosité du storax et du benjoin est déterminée par la présence d'éthers des acides cinnamique ou benzoïque. Ces éthers peuvent être employés avec avantage pour rendre liquides les baumes de résine. Les éthers alcoylés s'y prêtent le mieux.

Production d'un anesthétique. Charles FISCHER, à Viersen, Alsace. — (Br. allemand 132792, du 25 octobre 1901.)

L'éther méthylique de l'acide diéthylglycocolamidooxybenzoïque (orthoforme) à l'état de chlorhydrate et le chlorhydrate de méthylbenzoylecgonine (cocaïne) sont dissous dans l'eau et chauffés à 100°. Il se forme un anesthétique local stable et inoffensif.

Procédé pour l'obtention de corps gras iodés contenant du soufre. FARBENFABRIKEN VORM. BAYER et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 132791, du 5 juillet 1901.)

Ces produits s'obtiennent en faisant passer du sulfure de carbone dans des mélanges de corps gras et d'iode. Les corps gras contenant de l'iode et du soufre sont facilement résorbés et constituent des produits thérapeutiques précieux.

Procédé pour l'obtention d'éthers monoalcoylés de la 2. 3. dioxynaphtaline. Leo SILBERSTERN, à Vienne. — Br. allemand 133459, du 27 août 1901.)

Les éthers monoalcoylés de la dioxynaphtaline, dont l'action physiologique est analogue à celle du gaïacol, s'obtiennent en traitant le sel sodique de la dioxynaphtaline par un iodure alcoolique. Les produits obtenus diffèrent du gaïacol en ce qu'ils n'ont pas les propriétés caustiques de celui-ci.

Procédé pour la production de l'acide salicylique. CHEMISCHE FABRIK AUF ACTIEN (VORM E. SCHERING), à Berlin. — (Br. allemand 133500, du 25 août 1900.)

A la place du phénolate alcalin on peut employer, pour la production d'acide salicylique, le mélange de phénolate alcalin et de sulfite alcalin résultant de la fusion d'un benzènesulfonate alcalin avec un alcali caustique. Ce procédé présente le double avantage suivant : 1° La présence de sulfite alcalin réduit au minimum l'oxydation et la coloration du phénolate de soude et facilite par conséquent la purification de l'acide salicylique ; 2° L'extraction préalable et la purification du phénol est supprimée, ce qui donne une économie de matériaux et de main-d'œuvre.

Procédé pour la production de salicylide. F. HOFFMANN-LA ROCHE et Cie, à Grensbach, Baden. — (Br. allemand 134234, du 1er septembre 1901.)

On obtient le salicylide

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ O \end{array} \right.$$

en faisant chauffer pendant 5 à 6 heures, à la température de 200 à 210°, l'acide acétosalicylique, faisant bouillir le produit avec l'eau, dissolvant dans l'acétone et précipitant de nouveau par l'eau. Le salicylide est employé en thérapeutique et peut aussi servir comme matière première pour la préparation de certains dérivés, comme le nitrosalicylide, etc.

Procédé pour la production du β-naphtol et de ses dérivés au moyen de β-naphtylamine et de ses dérivés. BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 134401, du 19 novembre 1899.)

La β-naphtylamine et ses dérivés sont chauffés avec de l'acide sulfureux et des bisulfites alcalins en excès.

Procédé pour l'obtention d'éthers neutres de l'acide nitrosophénylglycine-o-carbonique. Chemische Fabrik von Heyden, Actien-Gesellschaft, à Radebeul, près Dresde. — (Br. allemand 134986, du 29 mai 1901.)

Les éthers neutres de l'acide nitrosophénylglycine-o-carbonique s'obtiennent en traitant par les agents nitrosants les éthers correspondants de l'acide phénylglycinecarbonique.

Procédé pour la production de phénylglycine et de ses homologues. Farbwerke vorm. Meister Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. allemand 135332, du 6 novembre 1901.)

La phénylglycine se forme lorsqu'on fait agir à chaud l'aldéhyde formique et un cyanure alcalin sur l'aniline en solution aqueuse ou solution aqueuse-alcoolique.

$$C^6H^5AzH^2 + CH^2O + RCAz + H^2O = C^6H^5AzH.CH^2.COOR + AzH^3.$$

En substituant à l'aniline ses homologues supérieurs, on obtiendra les homologues correspondants de la phénylglycine.

Procédé pour la production d'éthers chlorométhylés des alcools inférieurs. Dr Edgar Wedekind, à Tübingen. — (Br. allemand 135310, du 31 août 1901.)

Le trioxyméthylène, l'acide chlorhydrique et les alcools inférieurs de la série grasse en proportions équimoléculaires réagissent avec ou sans le concours d'un agent de condensation (chlorure de zinc) en formant des éthers chlorométhylés d'après l'équation :

$$C^3H^6O^3 + 3HCl + 3R.OH = 3R.O.CH^2Cl + 3H^2O$$
$$(R = CH^3, \quad C^2H^5, \quad \text{ou} \quad C^3H^1).$$

L'eau qui se forme dans la réaction se combine soit au chlorure de zinc soit à l'acide chlorhydrique en excès. Les éthers chlorométhylés sont destinés à l'usage médical.

Procédé pour la production d'un dérivé de la pyrimidine. Wilhelm Traube, à Berlin. — (Br. allemand 134984, du 3 septembre 1901. — Addition au brevet 115253, du 20 février 1900.)

Le brevet principal a fait savoir que, par l'action de la guanidine sur l'éther cyanacétique, il se forme un mélange de deux dérivés, à savoir : guanidine cyanoacétylée et 2. 4. diamino-b-oxypyrimidine. C'est cette dernière qui a une importance technique, puisqu'elle est facile à transformer en bases de la purine.

Il se trouve que la même pyrimidine s'obtient avec un rendement beaucoup plus avantageux lorsqu'on remplace l'éther cyanacétique par un dérivé métallique de celui-ci contenant un atome de sodium ou de potassium dans le groupe méthylénique.

Procédé pour la production de sels solides et solubles dans l'eau d'acide arsénique et d'albumoses. Knoll et Cie, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 135306, du 20 juin 1901.)

On fait agir l'acide arsénique sur les albumoses en solution aqueuse et évapore ou précipite le mélange par l'alcool. La teneur en acide arsénique des produits obtenus varie de 5 à 8 %. Les produits en question remplaceraient avec avantage les autres médicaments à base d'arsenic.

Procédé pour la production de sels solides et solubles d'acide arsénique et d'albumoses. Knoll et Cie, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 135308, du 19 septembre 1901. — Addition au brevet 135306, du 20 juin 1901.)

On fait agir l'acide arsénique en solution aqueuse sur l'albumose mise en suspension dans l'alcool et on filtre à la trompe.

Procédé pour la production de sels solides et solubles d'acide arsénique et d'albumoses. Knoll et Cie, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 135309, du 19 septembre 1901. — Addition au brevet 135306, du 20 juin 1901.)

Les sels d'albumoses et d'acide arsénique en solution aqueuse peuvent être précipités par le sulfate d'ammoniaque.

Procédé pour la production de sels solides et solubles d'acide arsénique et de gélatines. Knoll et Cie, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 135307, du 19 septembre 1901. — Addition au brevet 135306, du 20 juin 1901.)

Même procédé que pour la production de sels des albumoses.

Procédé pour l'obtention de composés de diméthylamidodiméthylpyrazolone et d'acide camphorique. Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. allemand 135729, du 8 septembre 1900.)

Les deux composants sont chauffés dans un dissolvant approprié à l'abri de la lumière et de l'humidité. Les produits obtenus réunissent les propriétés thérapeutiques de la pyrazolone et de l'acide camphorique.

Procédé pour la production de dérivés acidylés des alcaloïdes de la quinine. Vereinigte Chininfabriken Zimmer et Cie, à Francfort-s/M. — (Brevet allemand 131723, du 11 septembre 1901. — Addition au brevet 128116, du 28 septembre 1900.)

D'après les brevets 128116 et 129452, les dérivés acidylés de la quinine s'obtiennent par l'action des éthers phénoliques des acides organiques sur les alcaloïdes ou leurs sels. Les phénols mis en liberté peuvent former, avec les dérivés acidylés des alcaloïdes, des produits d'addition qu'il est difficile d'éliminer. Pour parer à cet inconvénient, on élimine les phénols mis en liberté au moyen d'alcalis.

Procédé pour l'obtention d'un composé de saccharine et d'antipyrine. Auguste Lumière et Louis Lumière, à Lyon-Monplaisir. — (Br. allemand 131741, du 22 décembre 1899.)

On fait dissoudre dans l'eau chaude quantité équivalentes de 1. phényle, 2, 3. diméthyle, 5-pyra-

zolone et de saccharine et on refroidit pour amener la cristallisation. Ce composé est moins toxique que la 1. phényle. 2, 3. diméthyle-5-pyrazolone.

Procédé pour la production d'une substance protectrice médicinale. E. Merck, à Darmstadt. — Br. allemand 131495, du 18 janvier 1900.)

On nourrit des chiens pendant quelque temps avec des aliments exempts de viande, on leur enlève la glande thyroïde et, après avoir continué le régime sans viande, on passe graduellement à un régime exclusivement carné. Le sérum des chiens ainsi traités contient une substance qui agit contre le myxœdem, le crétinisme et autres maladies mentales.

Procédé pour l'obtention de la substance active des capsules surrénales. Jokichi Takamine, à New-York. — (Br. allemand 131446, du 29 janvier 1901.)

L'extrait aqueux des capsules surrénales est évaporé dans le vide jusqu'à densité de 1,10 et traité jusqu'à réaction fortement alcaline par une solution à 30 °/₀ d'une lessive alcaline caustique. On ajoute ensuite au mélange du chlorure d'ammonium en quantité équivalente à la moitié de l'alcali ajouté et on abandonne à la cristallisation. Au bout d'un certain temps, la substance active se dépose sous forme de cristaux.

Au lieu de l'alcali caustique et du chlorure d'ammonium, on peut employer l'ammoniaque concentrée seule. La substance active a reçu le nom d'adrénaline ou d'adrénine.

Procédé pour l'obtention d'un sérum contre le diabète, etc. E. Merck, à Darmstadt. — (Br. allemand 131648, du 6 octobre 1902.)

Si l'on administre à un chien en injection sous-cutanée des doses croissantes d'adrénaline, il se forme dans le sang de l'animal une substance active qui peut être employée contre le diabète sucré, etc.

Procédé pour la production d'un extrait de pancréas contenant des métaux lourds. Chemische Fabrik « Rhenania », à Aix-la-Chapelle. — (Br. allemand 131640, du 13 novembre 1900.)

Le procédé décrit dans le brevet principal peut être employé avec des métaux autres que l'argent (fer, bismuth, mercure, zinc).

Procédé pour l'obtention de dérivés pyrazoloniques de la série de la naphtaline contenant des groupes oxhydryles libres. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 131537, du 12 août 1900.)

On condense, en solution acide, les hydrazines dérivant des acides amidonaptolsulfoniques avec un composé cétonique pouvant former des pyrazolones (éther acétique, acide dioxytartrique, etc.).

Procédé pour la production du chlorhydrate de cinnamylequinine. Kalle et Cie, à Biebrich. — (Br. allemand 131595, du 16 avril 1901.)

En faisant agir le chlorure de cinnamyle sur la quinine, on obtient le chlorhydrate de cinnamylequinine.

Procédé pour l'obtention de composés d'acroléine et de dextrine, gommes, amidon, etc. Kalle et Cie, à Biebrich. — (Br. allemand 131399, du 14 avril 1899. — Addition au brevet 129884, du 14 avril 1899.)

En traitant l'amidon, la dextrine, etc. par l'acroléine à la température ordinaire, l'on obtient, d'après le procédé décrit dans le brevet 129884, des produits antiseptiques. Les propriétés antiseptiques de ces produits sont beaucoup plus accentuées lorsqu'on opère à des températures élevées.

Procédé pour la production d'éthers neutres neutres de l'acide acétylphénylglycineorthocarbonique. Farbenfabriken vorm. Friedr., Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. allemand 132422, du 10 mars 1900.)

L'acide acétylphénylglycine-o-carbonique est soumis à l'action des alcools en présence d'agents déshydratants à une température ne dépassant pas 50°. Si l'on chauffe à une température plus élevée, le produit se désacétyle.

Procédé pour l'obtention d'éthers acides de l'acide phénylglycine-o-carbonique. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 136779, du 10 janvier 1900. — Addition au brevet 120105, du 5 décembre 1899.)

Le nitrile de l'acide phénylglycine-o-carbonique (acide ω-cyanméthylanthranilique) obtenu en faisant agir l'acide cyanhydrique et l'aldéhyde formique sur l'acide anthranilique, est transformé en éther et saponifié par les acides.

Procédé pour la production de combinaisons de caséine et d'aldéhyde formique. Dr Eugène Louis Doyen, à Paris. — (Br. allemand 136565, du 24 octobre 1900.)

La caséine en poudre est traitée par l'aldéhyde formique et séchée. Le produit obtenu gonfle dans la soude caustique et acquiert la propriété de fixer une nouvelle proportion d'aldéhyde formique. Le produit final qui renferme 2,4 °/₀ d'aldéhyde formique est un excellent bactéricide et peut être employé pour la préparation de savons, cosmétiques, etc.

Procédé pour la production de combinaisons de caséine avec le phosphate monocalcique. James-Robinson Hatmaker, à Londres. — (Br. allemand 137000, du 12 novembre 1901.)

Le phosphate monocalcique déliquescent est transformé en un composé stable par l'addition de caséine.

Procédé pour conserver les propriétés thérapeutiques des sucs végétaux. Marie Rilter, à Breslau. — (Br. allemand 134384, du 23 avril 1901.)

On ajoute aux sucs des corps luminescents — sulfure de baryum, strontium, etc. — Pour augmenter l'efficacité des sucs, on expose les mélanges à l'action de la radiation solaire.

Production de nouvelles préparations pharmaceutiques. Farbenfabriken vorm. Friedr., Bayer et Cie, à Elberfeld. — (Br. anglais 8165, du 20 avril 1902.)

Les éthers salicyliques de la quinine, de cinquonine, de la cinquonidine ou autres bases cinquoniques s'obtiennent en faisant chauffer des salols avec les alcaloïdes et éliminant les phénols par distillation. La masse résiduaire est dissoute dans le chloroforme, débarrassée de la quinine, etc., par l'action de l'acide acétique et transformée en sulfate. La base libre cristallise dans l'éther en aiguilles blanches.

Procédé pour la préparation d'un baume au moyen d'essence de citronnelle. Richard Otto Groppler, à Dantzig. — (Br. allemand 136323, du 16 mai 1901.)

En présence d'acide chlorhydrique, l'aldéhyde formique se combinerait à l'essence de citronnelle pour former un baume qui, incorporé au savon potassique, fournit un produit soluble. Le baume est destiné à l'usage dermatologique.

Procédé pour obtenir une combinaison de gaïacol, d'acide cinnamique et de tannin. Dr Arthur Rissel, à Miechowitz, Silésie. — (Br. allemand 133222, du 20 août 1901.)

On traite quantités équimoléculaires de gaïacol, d'acide cinnamique et de tannin en solution alcoolique par le pentachlorure ou l'oxychlorure de phosphore et on chauffe dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant.

Sels de Yohimbine. Chemische Fabrik Guestrow. — (Br. américain 716776. — 2 février 1901. — 23 décembre 1902.)

On revendique dans ce brevet le chlorure de yohimbine qui a pour formule $C^{22}H^{28}Az^2O^3HCl$. Ce sel cristallise en petites aiguilles blanches fusibles à 300° C., il est soluble dans l'eau et possède les propriétés thérapeutiques de l'alcaloïde.

Procédé d'obtention de caféine. B. R. Faunce, à Philadelphie. — (Br. américain 716878. — 3 juin. — 30 décembre 1902.)

Les dépôts, qui se forment dans les cheminées recevant les fumées qui se dégagent pendant le grillage du café, sont chauffés, les vapeurs obtenues sont condensées, le distillat traité par l'eau bouillante et, après séparation des matières huileuses, la caféine est extraite par cristallisation et purifiée.

Procédé de préparation d'un sel de pipéridine. W. et A. Bishop et Paramore, à Londres. — (Br. américain 717066. — 3 juin. — 30 décembre 1902.)

On fait à chaud une solution aqueuse d'une partie de pipéridine et d'environ deux parties d'acide parasulfamine benzoïque. On obtient par refroidissement un sel ayant la formule

$$C^6H^4AzH^2SO^2COOHC^5H^{11}Az$$

C'est une poudre cristalline blanche fondant vers 228° C.

Procédé de préparation de la théophylline. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 716994. — 10 juillet. — 30 décembre 1902.)

Le dérivé monoformylé de la 1-3-diméthyl-4-5-diamido-2-6-dioxypyrimidine traité par les alcalis, fournit un sel alcalin de théophylline qu'on décompose par les acides.

Procédé d'obtention de dérivés cyanométhylés des amines aromatiques. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 718340. — 28 janvier 1902. — 13 janvier 1903.)

Ce procédé consiste à faire réagir l'aldéhyde formique sur une amine aromatique, à combiner l'anhydrodérivé au bisulfite de sodium et à traiter le composé bisulfité par le cyanure de potassium.

Obtention de cyanures et d'acétone. Ampère Electrochemical et Cº, à Jersey-City N. J. — (Br. américain 719223. — 5 mars 1901. — 27 janvier 1903.)

Sur un mélange chauffé de charbon et de carbonate alcalino-terreux on fait agir l'azote, il se forme un cyanure qu'on décompose par l'acide acétique. Il se dégage de l'acide cyanhydrique et l'acétate alcalino formé est à son tour décomposé par la chaleur en acétone et carbonate alcalino-terreux qui rentre dans le cycle.

Méthode de production de composés cyanés, Julius Bucle, à Dessau. — (Br. américain 720402. — 17 février 1900. — 10 février 1903)

Les gaz passent sur des substances réfractaires directement chauffées par des flammes oxydantes.

Préparation des sels métalliques et alcalino-terreux de l'acide méthylène disalicylique. S. L. Summers, à Philadelphie. — (Br. américains 716591, 716592 et 716593. — 16 juin. — 23 décembre 1902.)

Ces sels sont obtenus par double décomposition en se servant des sels alcalins de l'acide méthylène disalicylique en solution aqueuse. Ces sels sont à peu près insolubles dans l'eau et dans l'alcool.

Les sels alcalins se présentent sous la forme de poudres amorphes presque blanches, solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans le benzène et l'éther. Le sel d'ammonium est obtenu en faisant réagir l'ammoniaque sur l'acide en suspension dans l'eau puis évaporant à siccité.

Peroxyde organique. R. H. Page, à Detroit Mich. — (Br. américain 717016. — 10 janvier. — 30 décembre 1902.)

Ce composé peut être représenté par la formule CH^3COOOH, il est incolore, soluble dans l'eau, sa solution aqueuse, surtout en présence de soude caustique, se décompose avec perte d'oxygène et formation d'acide acétique. Son odeur pénétrante rappelle celle de l'acide hypochloreux. C'est un puissant germicide.

Procédé d'obtention d'un extrait de goudron. M. Tixier, à Paris. — (Br. américain 722336. — 16 mai 1902. — 10 mars 1903.)

On chauffe entre 60 et 100° C, un mélange de goudron et de carbonate alcalin obtenu en ajoutant progressivement le carbonate ou goudron jusqu'à ce qu'il n'y ait plus effervescence, on reprend ensuite par l'eau froide, décante, acidifie la liqueur et traite de nouveau le précipité par un carbonate alcalin.

Nouveau sel double de caféïne et d'un métal alcalin. S. L. Summers, à Philadelphie. — (Br. américain 721923. — 26 juillet 1902. — 3 mars 1903.)

Ce sel est obtenu en évaporant à siccité une solution formée d'un sel alcalin d'acide méthylène disalicylique et de caféïne. Il se présente sous la forme de croûtes cristallines blanches déliquescentes, rapidement solubles dans l'eau froide, modérément solubles dans l'alcool et insolubles dans l'alcool et le benzène. Il a pour formule $C^{15}H^{10}O^{6}(2R')C^{8}H^{10}Az^{4}O^{2}$.

Ether benzoïque du méthylène digaïacol. S. L. Summers, à Philadelphia. — (Br. américain 721924. — 18 décembre 1902. — 3 mars 1903.)

Dans une solution chaude renfermant de l'acide benzoïque, du gaïacol et de l'oxychlorure de phosphore, on fait passer de la formaldéhyde ; il se forme un corps vert amorphe de la formule $C^{2?}H^{18}O^{4}$ fusible à 54° C. insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide acétique, l'éther et l'alcool éthylique chaud.

Procédé d'obtention d'acide méthylène citrique. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 7222275. — 22 novembre 1902. — 10 mars 1903.)

On chauffe l'acide citrique avec de l'alcool chlorométhylique et on isole le produit de la réaction.

Procédé de préparation de sels d'acides sulfoniques. Ichthyol Gesellschaft Cordes, Hermanni et C°, à Hambourg. — (Br. américaim 722506. — 2 septembre 1899. — 3 mars 1903.)

Des dérivés sulfoconjugués obtenus en traitant par l'acide sulfurique des hydrocarbures non sulfurés sont neutralisés par la chaux. Le filtrat est évaporé à siccité, on reprend ensuite par l'eau pour dissoudre le sel de chaux formé, l'acide sulfonique est libéré, puis oxydé par l'oxyde d'argent. Les sels du produit oxydé forment des poudres amorphes brun-rouge solubles dans l'eau et ne donnant pas de coloration par le chlorure ferrique.

Procédé de préparation de sels alcalino-terreux d'acides sulfoniques. Ichthyol Gesellschaft Cordes, Hermanni et C°, à Hambourg. — (Br. américain 722507. — 2 septembre 1899. — 3 mars 1903.)

Voir le brevet précédent.

ESSENCES — PARFUMS

Procédé pour l'obtention d'isophorone. Farbwerke vorm. Meister Lucius et Brüning, à Hœchst s/M. — (Br. allemand 134982. du 16 mars 1902.)

Par l'action de l'amidure de sodium sur l'acétone, on obtient très facilement de l'isophorone. Les bases acétoniques ne se forment qu'en faible quantité. L'isophorone sert à la préparation de parfums.

Procédé pour la production du camphre. The Ampère Electro Chemical Company, à New-Jersey, Etats Unis. — (Br. allemand 134553, du 13 septembre 1900.)

En faisant chauffer pendant longtemps au-dessus de 100° du pinène anhydre (térébenthine) avec de l'acide oxalique anhydre, on obtient un mélange de camphre et d'éthers formique et oxalique d'un alcool terpénique, (mélange dont le camphre peut-être isolé par distillation fractionnée dans le vide. Pour décomposer les éthers contenus dans le mélange, on peut décomposer celui-ci par la chaux. Le bornéol formé peut aussi être transformé en camphre par oxydation.

Procédé pour la production d'ionone. Haarmann et Reimer Chemische Fabrik, à Holzminden. — (Br. allemand 134672, du 14 août 1900 ; addition au brevet 73089, du 25 avril 1893.)

La condensation du citral et de l'acétone pour la production de pseudoionone n'a été effectuée jusqu'à présent, qu'au moyen d'alcalis. Il se trouve que la condensation peut se faire par simple échauffement à des températures élevées.

Procédé pour la production d'acide anthranilique. Farbwerke vorm. Meister Lucius et Brüning, à Hœchst s/M. — (Br. allemand 133950, du 3 février 1900.)

La phtalimide dont la constitution peut être représentée par l'une des formules ci-contre fournit de l'acide anthranilique par la digestion avec de la soude caustique.

$$C^6H^3 \begin{cases} CO \\ CO \end{cases} AzCl \quad \text{ou} \quad C^6H^4 \begin{cases} C = AzCl \\ CO \end{cases} O$$

Procédé pour la production de l'ionone. Haarmann et Reimer, Chemische Fabrik, à Holzminden. — (Br. allemand 133758, du 19 mars 1901 ; addition au brevet 116637, du 11 septembre 1898)

Pour obtenir des dérivés de l'ionone, on condense l'α ou β-cyclo-citral avec des homologues ou des produits de substitution de l'acétone. Les produits obtenus appartiennent à la classe de parfums de la violette.

Procédé pour la production d'ionone. Haarmann et Reimer, Chemische Fabrik, à Holzminden. — (Br. allemand 133563, du 1er mars 1901 ; addition au brevet 73089, du 25 avril 1893.)

Soumise à l'ébullition avec l'acide formique étendu ou avec un autre acide étendu, la pseudoïonone se transforme en une ionone formée par un mélange d'α-ionone et de β-ionone. Si l'on traite la pseudoionone par l'acide sulfurique concentré (70 à 100 %) à froid, on obtient un produit formé principalement par la β-ionone, tandis que l'acide phosphorique concentré fournit dans les mêmes conditions principalement de l'α ionone. D'autres acides concentrés, notamment l'acide formique concentré agissent

comme l'acide phosphorique. Si l'on emploie l'acide formique concentré, il convient de chauffer doucement pendant peu de temps.

Procédé pour obtenir des éthers des acides acétylènecarboniques des séries en C^8 et C^9. Charles Moureu, à Paris. — (Br. allemand 133631, du 8 janvier 1901.)

On fait agir les acides acétylènecarboniques ou leurs chlorures sur des alcools ou bien on traite les éthers de l'acide formique chloré par les composés sodiques de l'heptine ou de l'octine. Les produits ainsi obtenus sont employés en parfumerie.

Procédé pour la production de β-ionone. Haarmann et Reimer, Chemische Fabrik, à Holzminden. — (Br. allemand 133145, du 30 mai 1899 ; addition au brevet 129959, du 31 mars 1898.)

L'acétylionone préparée d'après le procédé décrit dans le brevet 126260, se dédouble sous l'action des acides ou des alcalis à chaud en β-ionone et acide acétique. L'acétylionone se comporte donc comme l'acide iononecarbonique qui, d'après le brevet principal, se dédouble en ionone et acide carbonique.

Procédé pour la production d'un acide cyclogéraniolanoxycarbonique. Farbwerke vorm. Meister Lucius et Brüning, à Hœchst s/M. — (Br. allemand 136873, du 11 janvier 1902.)

Lorsqu'on fait agir l'acide carbonique et le sodium en solution étherée sur la di-hydroïsophorone et qu'on reprenne le produit par l'eau, on obtient, à côté de di-hydroïsophorol, un acide di-hydroïsophorone monocarbonique. La réaction est donc analogue à celle qui donne lieu à la formation d'acide camphocarbonique par l'action de l'acide carbonique et du sodium sur le camphre. Mais la réaction n'est pas générale. C'est ainsi que la menthone ne fournit dans les mêmes conditions pas trace d'un oxacide.

L'acide di-hydroïsophorone monocarbonique peut être facilement transformée en acide cyclogéraniolanoxycarbonique par l'action de l'hydrogène. Ce dernier acide servirait de matière première pour la production de parfums.

Procédé pour la production d'une essence de canelle artificielle. Schimmel et Cie, à Miltitz, Leipsick. — (Br. allemand 134789, du 20 mars 1902.)

Mélange d'aldéhyde cinnamique, de phellandrène, d'eugénol, de cétone, d'alcool amylméthylique normal, d'aldéhyde nonylique, d'aldéhyde cuminique, de corysphyllène, de linalool, d'éther isobutylique du linalool. Pour améliorer le parfum de ce mélange, on y ajoute encore du cymol, de l'aldéhyde benzoïque, de l'aldéhyde phénylpropylique, du furfurol, du pinène et de l'éther eugénolméthylique.

Procédé pour la production d'ionone. Haarmann et Reimer, à Holzminden. — (Br. allemand 132222, du 31 octobre 1900 ; addition au brevet 73089, du 25 avril 1893.)

La transformation de la pseudoïone en ionone peut être effectuée par des acides dont l'emploi paraissait être exclu *a priori* en raison de l'action oxydante qu'ils devraient exercer sur la pseudoïonone. L'ionone ainsi obtenue est un mélange de α et β-ionone.

Procédé pour l'obtention d'essence de jasmin artificielle. Heine et Cie, à Leipsick. — (Br. allemand 132425, du 5 mars 1899.)

On prépare un mélange d'acétate de benzyle, d'acétate de linolyle, de linalool et d'alcool benzylique. Le mélange a le même parfum que l'essence de jasmin naturelle tout en étant d'un coût beaucoup moins élevé.

Procédé pour la production d'essence de citron artificielle. Behine et Cie, à Leipsick. — (Br. allemand 134788, du 12 juillet 1901.)

Mélange de : limonène, citrène, phellandrène, citral, cironellal, géraniol, acétate de géranyle, linalool, acétate de linalyle, aldéhyde octylique, aldéhyde nonylique.

TEINTURE. — APPRÊTS. — FIBRES TEXTILES

Procédé pour obtenir des apprêts résistants sur coton avec traitement préalable par les agents de blanchiment et mercérisation sous tension. J. P. Bemberg, Baumwoll-Industrie-Gesellschaft, à Oehde, près Barmen-Rittershausen. — (Br. allemand 133456, du 17 août 1898.)

Le coton est traité par le chlorure de chaux jusqu'à attaque superficielle de la fibre, et mercerisé à l'état de tension. On obtient ainsi un produit semblable aux fibres de lin. Le coton peut aussi être traité, après blanchiment, par la vapeur ou des solutions chaudes de savon. Pour augmenter l'effet, il convient d'ajouter de la chaux aux agents de blanchiment basiques.

Solution pour apprêter les fibres textiles et en particulier, la soie. Hugo Johann Warschauer, à Berlin. — (Br. allemand 133479, du 26 avril 1901.)

Cette solution n'est autre chose qu'un hydrocarbure épais (huile de paraffine) dissous dans l'alcool, l'éther ou le tétrachlorure de carbone. Elle est portée sur l'étoffe au moyen de brosses.

Procédé d'enlevage au moyen d'hydrosulfite. Badische Aniline und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 133478, du 19 janvier 1900.)

Au lieu d'un mélange de poudre de zinc et de bisulfite de soude, qui encrasse les rouleaux de cuivre de la machine à imprimer, on emploie pour les enlevages, les hydrosulfites à l'état concentré ou solide. On ajoute de la glycérine, des alcalis, des sels à réaction alcaline, des aluminates, des acides organiques ainsi que des matières colorantes résistant à l'action des hydrosulfites.

Procédé de teinture de fibres de laine au moyen de colorants azoïques dérivés du paracrésol et des acides naphtylamines sulfoniques. Piek, Lange et Cie, à Amsterdam. — (Br. allemand 133480, du 2 juillet 1901.)

Les couleurs azoïques obtenues au moyen de paracrésol et d'acides naphtylaminesulfoniques fournissent sur laine, après chromage par l'acide chromique ou des chromates, des teintes foncées très

franches. Les matières colorantes seules sont jaunes, après chromage de la laine teinte, la couleur vire au violet foncé.

Procédé de teinture au moyen de matières colorantes dérivant de l'alizarine avec emploi de mordants métalliques à l'état de formiates. Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning, à Hœchst s/M. — (Br. allemand 133719, du 14 juin 1899.)

L'emploi de formiates de fer, de chrome ou d'alumine, qui se dissocient nettement au contact des fibres huilées. permet de supprimer le mordançage préalable et le fixage du mordant. On teint en bain unique. Les formiates ne se décomposent pas spontanément dans le bain comme les acétates et ne forment pas de laques en dehors de la fibre.

Procédé de teinture et de tannage simultané au moyen de sels chromiques. Lepetit, Dollfus et Gausser, à Milan. — (Br. allemand 133757, du 10 juillet 1901.)

Aux solutions de sels chromiques (bisulfite, hyposulfite) servant au tannage des peaux, on ajoute des colorants qui sont précipités partiellement ou point par les sels chromiques (jaune de métanil, orangé IIB, etc.) ou bien on emploie des substances que la peau absorbe en même temps que la matière tannante (acide pyrogallique, hydroquinone, etc.) et pouvant ensuite être développées.

Procédé pour augmenter la stabilité des fibres végétales teintes aux colorants soufrés. Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, à Berlin. — (Br. allemand 134399, du 23 décembre 1900.)

Les fibres végétales teintes aux colorants soufrés sont traitées en solution alcaline par le bioxyde de sodium, le ferrocyanure de potassium, le permanganate de potasse, etc.

Procédé pour la production d'un noir d'oxydation ou de vaporisation inverdissable. Farbwerke vorm. Meister Lucius et Brüning, à Höchst. — (Br. allemand 134559, du 4 avril 1901.)

Pour obtenir ce noir sur fibre à la place du noir d'aniline, on emploie des dérivés primaires, secondaires ou tertiaires facilement oxydables, de la série de la diphénylamine. Les mélanges de teinture sont composés de la même manière que pour le noir d'aniline.

Procédé et appareil pour la mercérisation unilatérale à froid. Eusebius Schaeffler, à Aue, Silésie. — (Br. allemand 131134, du 1er décembre 1900.)

L'étoffe de coton ou demi-laine est passée entre deux rouleaux, l'un en caoutchouc, l'autre métallique. Ce dernier plonge dans une auge contenant le liquide de mercérisation fortement refroidi. Ce dispositif permet de mercériser l'étoffe d'un seul côté.

Procédé et appareil pour la mercérisation unilatérale à froid. Eusebius Schaeffler, à Aue, Silésie. — (Br. allemand 131228, du 7 mai 1900; addition au br. 131134, du 1er décembre 1900).

Au lieu de refroidir le liquide de mercérisation dans l'auge, on emploie un rouleau métallique creux dans lequel on fait circuler les gaz ou les liquides réfrigérants.

Procédé d'enlevage au moyen d'hydrosulfites. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 135725, du 20 juillet 1900; addition au brevet 135725, du 20 juillet 1900).

On ajoute de l'hydrosulfite, par exemple, à l'hydrosulfite de zinc, un bisulfite, ce qui facilite l'enlevage des colorants faciles à enlever.

Procédé de teinture de fibres végétales au moyen de colorants d'alizarine et de sulfite de plomb. Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning, à Höchst s/M. — (Br. allemand 128997, du 22 février 1900.)

Pour éviter les opérations de mordançage et de fixage dans la teinture de fibres végétales au moyen de colorants d'alizarine, on emploie comme mordant pour les fibres huilées, des sulfites, des bisulfites ou des polysulfites de métaux du groupe du fer. On teint les fibres huilées en bain de couleur qui contient, à côté des mordants et des sels calciques nécessaires pour corriger l'eau, les colorants d'alizarine, et on élève graduellement la température jusqu'à l'ébullition.

Procédé pour l'impression de fibres végétales au moyen de colorants bleus obtenus suivant les brevets 129845 et 129848. Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. allemand 132402, du 20 août 1901.)

On imprime les colorants bleus au moyen d'un agent réducteur — sel d'étain, sucre de raisin, hydrosulfite de soude, sulfate de fer, etc. en présence d'alcalis et on vaporise, ou bien on imprime au moyen d'un agent réducteur et passe en bain alcalin.

Enlevages sur fibres textiles teintes. E. Knecht, à Crumpsall, et P. Spence et Fils, à Manchester. — (Br. anglais 9847, du 13 mai 1901.)

Pour les enlevages, on se sert de sels de titane soit sous forme de pastilles soit en solution. Exemples : 1° Enlevage blanc sur coton teint en benzopurpurine 4B : impression au moyen d'une pâte composée de sesquichlorure de titane et de gomme anglaise, vaporisation, lavage et séchage. 2° Enlevage rouge sur coton teint en vert diamine : impression au moyen d'une pâte composée de sesquichlorure de titane, acétate de soude, acide citrique, safranine et gomme anglaise, traitement ultérieur comme ci-dessus. 3° Enlevage blanc sur laine teinte en rouge : pâte comme en 1° avec addition de sulfocyanure d'ammonium.

Procédé de lavage et de blanchiment. F. Moll et M. Dickhuth, à Berlin. — (Br. anglais 5326, du 13 mars 1901.)

Pour le lavage et le blanchiment, on se sert de comprimés de peroxyde de sodium seul ou mélangé de carbonate de soude, etc. Les comprimés sont dissous dans l'eau et ajoutés au liquide de blanchiment.

Traitement du coton brut et des tissus de coton en vue de diminuer leur combustibilité. W. H. Persin et Whipp frères, à Manchester. — (Br. anglais 9695, du 9 mai 1901.)

Les matériaux sont trempés pendant une heure dans un liquide contenant un tungstate soluble, un sel d'aluminium soluble et un acide organique, comme l'acide acétique ou l'acide formique. Pour chasser ensuite l'acide volatil, on fait passer les tissus sur des surfaces métalliques chauffées.

Blanchiment de tissus tendres. Cabiati. — (Privilège Russe 5900, du 29 octobre 1901.)

Les tissus sont mouillés dans une lessive alcaline et passés sur une surface métallique chauffée. On répète cette opération nombre de fois (18 et plus !)

Métallisation des tissus. K. Danilewski. — (Privilège russe 5894, du 29 octobre 1901.)

Les tissus sont imbibés d'une solution de sulfate de cuivre ou de nitrate d'argent et traités par l'hydrogène sulfuré, ce qui a pour résultat de précipiter du sulfure de cuivre ou d'argent dans les pores des tissus et sur les fibres. Le tissu ainsi traité est ensuite employé comme cathode dans un bain électrolytique formé par la solution du métal qu'il s'agit de précipiter sur la fibre.

Procédé de traitement des fibres végétales. C. T. Lee, à Boston. — (Br. américain 713116. — 18 mars. — 11 novembre 1902.)

Les végétaux fibreux peuvent être réduits en pulpe par ébullition dans une solution de saccharate de calcium.

Procédé pour donner du lustre aux fibres végétales. J. H. Ashwell, à Nottingham. — (Br. américain 713936. — 12 juillet. — 18 novembre 1902.)

Les fibres végétales humides sont plongées dans une solution de soude caustique, essorées puis soumises en vase clos et à une température de 90 à 120° Fahr. à l'action de vapeurs de sulfure de carbone ; on les sèche ensuite et les porte dans une solution bouillante de sel.

Procédé de traitement de la viscose. Cellulose Products C°, à Wellmington-Del. — (Br. américain 717355. — 1er avril 1901. — 30 décembre 1902.)

On obtient des sels purs des acides cellulose xanthiques en ajoutant un acide faible, de l'acide acétique par exemple à de la viscose et précipitant par l'alcool ou par une solution saturée de sel.

SUCRE. — AMIDON

Procédé de purification des jus sucrés par électrodialyse. A. Baudry, à Kiew. — (Br. américain 711375. — 28 février 1899. — 14 octobre 1902.)

Le jus sucré est neutralisé par l'acide sulfureux puis soumis à l'électrolyse de façon à éliminer d'abord toutes les impuretés électropositives, puis après filtration électrolysé de nouveau en présence de sulfite de façon à produire avec l'hydrogène de la cathode de l'acide hyposulfureux qui agit comme décolorant.

Procédé de purification et de conservation des sucres bruts. M. Wemrich, à Yonker N. Y. — (Br. américain 711603. — 5 février. — 21 octobre 1902.)

Au sucre brut on mélange un peu de chaux en poudre de façon à former un saccharate de chaux avec la mélasse qui se trouve à la surface des cristaux. Les matières organiques sont détruites de la conservation du sucre est assurée.

Obtention d'amidon. H. A. Frasch, à New-York. — (Br. américain 717184. — 5 juin. — 30 décembre 1902.)

Les grains renfermant de l'amidon sont plongés dans un liquide congelable jusqu'à saturation, on les retire ensuite et les soumet à une température suffisante pour congeler le liquide qu'ils ont absorbé. Les cellules sont ainsi brisées et on peut facilement séparer l'amidon des substances étrangères.

Procédé de transformation de la cellulose en sucre. A. Classen, à Aix-la-Chapelle. — (Br. américain nouveau 12069. — 24 juillet 1900. — 30 décembre 1902.)

La cellulose est chauffée en vase clos et à une température de 120 à 145° C. Avec une solution renfermant de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique.

Procédé d'extraction de sucre blanc des betteraves. Maschinenfabrik Grevenbroich. — (Br. américain 719113. — 18 novembre 1902. — 27 janvier 1903.

Ce procédé, dont la nouveauté nous échappe, consiste à transformer les métaux en trisaccharite puis en monosaccharite de chaux qu'on renvoie dans les jus.

Procédé d'obtention d'extraits tanniques incolores. G. Klenk, à Hambourg. — (Br. américain 720157. — 16 juin 1902. — 10 février 1903.)

A 5 000 litres d'une solution chaude de tanin à 4° Bé on ajoute 4 kilogrammes de sulfate d'aluminium, puis on ajoute, en agitant, de 15 à 20 kilogrammes d'une solution de bisulfite de sodium à 38-40° Bé. On laisse déposer, on décante, on filtre.

Procédé de purification des liquides sucrés. Federal Sugar Kefining C°, à New-Jersey. — (Br. américain 722157 et 722158. — 2 juillet 1902. — 3 mars 1903.)

On ajoute à la solution à purifier une huile essentielle sulfonée ou une huile additionnée d'un corps sulfoné.

Extraction du sucre de betterave. F. Breyer, à Kogel, Autriche. — (Br. américain 718692. — 20 mars 1900. — 20 janvier 1903.)

La diffusion est effectuée à une température inférieure à 50° C et en présence de chaux.

Procédé de purification des jus sucrés. H. Gouthière, à Paris. — (Br. américain 704027. — 7 mai 1901. — 8 juillet 1902.)

Les jus sucrés sont traités par une solution concentrée de fluorure de fer, puis additionnés de chaux qui précipite le fer à l'état d'hydrate ferrique. Le fer en solution peut être transformé en phosphate.

Procédé d'extraction du sucre des mélasses. A. Wohl, à Charlottenburg. — (Br. américain 707889. — 21 décembre 1895. — 26 août 1902.)

La mélasse est diluée avec au plus 3 fois son volume d'eau, on ajoute un excès de protoxyde de plomb aussi exempt que possible d'oxyde rouge puis, un hydrate alcalin et abandonne à la température ordinaire jusqu'à obtention d'une masse visqueuse homogène contenant tout le sucre à l'état de sucrate de plomb. Cette masse est alors diluée avec de l'eau à 40-50° C., puis filtrée, les gâteaux et le filtre-presse sont lavés avec de l'eau à 40-50°, puis ensuite la température est portée à 70-75° C. Le saccharate lavé est décomposé, le liquide sucré est concentrée puis additionné de 1/4 à 1/2 °/₀ de chaux, on carbonate ensuite à 80-90° et filtre.

Procédé de préparation de l'amidon. Eugène Lecomte, à Estaires, et J. Loiselet, à Paris. — (Br. américain 704349. — 15 mars 1901. — 8 juillet 1902.)

Les substances amylacées sont traitées par des solutions alcalines de concentrations décroissantes et finalement soumises à l'action d'un courant électrique alterné.

Préparation d'amidon hydraté. W. H. Tolhurst, à Troy, N.-Y. — (Br. américain 707985. — 14 juillet. — 26 août 1902.)

L'amidon insoluble est chauffé avec de l'eau jusqu'à ce qu'il soit complètement hydraté et devenu soluble. On refroidit alors la masse et on la coupe en petits morceaux.

Procédé de transformation du bois en sucre. A. Classen, à Aix-la Chapelle. — (Br. américain 707903. — 30 juillet 1901. — 26 août 1902.)

100 parties de cellulose humide sont additionnées de 30 à 35 parties d'une solution d'acide sulfureux, le mélange est chauffé de 30 à 60 heures et en vase clos, à une température de 120 à 145° C. L'excès d'acide sulfureux est chassé et la masse restante lixiviée à l'eau.

Procédé de défécation des jus sucrés. Jules A. Besson, à Caen. — (Br. américain 710413. — 18 janvier 1901. — 7 octobre 1902.)

Les jus sucrés ou les sirops sont additionnés d'ammoniaque et après filtration, traités par un métal finement divisé.

CHAUX. — CIMENTS. — MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION

Procédé de fabrication d'un ciment de Portland par calcination d'un mélange de scories de hauts fourneaux et de calcaire ou chaux hydratée. Stephan Zientarski, à Varsovie. — (Br. allemand 133281, du 26 janvier 1901.)

Les scories basiques de hauts fourneaux sont calcinées dans un four tournant avec de la chaux, hydratée en poudre et le produit est réduit en une poudre fine.

Procédé de coloration de pierres calcaires artificielles ou de mortier. Dr Walter Schulthess à Zürich. — (Br. allemand 133618, du 12 février 1901 ; addition au brevet 113818, du 12 octobre 1899.)

On ajoute aux masses servant à la production de pierres artificielles ou de mortier la matière colorante mélangée à l'état de sel calcique.

Procédé de production de pierres artificielles au moyen de ciment de Sorel et de matériaux de remplissage. Paul Reiche, à Magdebourg. — (Br. allemand 131116, du 2 avril 1901.)

Le mélange de farine de magnésie et de matériaux de remplissage est traité par une solution de sulfite de soude avant d'être additionné de la solution de chlorure de magnésium.

Procédé de calcination de gypse. Guido Kœrner, à Nordhausen. — (Br. allemand 135932, du 10 avril 1901.)

Lors du passage à travers le four, les matériaux sont tamisés de façon à ce que les parties les plus fines soient soustraites les premières à l'action de la chaleur.

Procédé pour la production d'une masse pour pierres calcaires artificielles. Reinhold Œhme, à Leipzick. — (Br. allemand 133944, du 20 janvier 1901.)

Pour éviter l'action nuisible de l'acide carbonique, la chaux, le sable et l'eau sont mélangés dans une atmosphère d'hydrogène ou d'azote.

Procédé pour la production de masses pour pierres artificielles. Carl Raspe, à Weissensee, près Berlin. — (Br. allemand 133983, du 14 juin 1900 ; addition au brevet 116610, du 30 septembre 1899.)

Dans le procédé décrit dans le brevet 116610, le gypse est remplacé en partie ou entièrement par des substances inertes ; sulfate de baryte, kaolin, etc.

Procédé de production de mélange de chaux et de sable. Maschinen Fabrik und Mühlenbau-anstalt G, Luther Actiengesellschaft, Filiale Darmstadt, à Darmstadt. — (Br. allemand 134254, du 19 décembre 1900.)

La chaux en poudre est répandue sur le sable au moyen d'un jet de vapeur, afin que la chaux soit éteinte en arrivant au contact du sable.

Procédé pour la production de pierres artificielles légères et résistantes. Mathilde Cordes, née Müller, à Hanovre. — (Br. allemand 134948, du 23 novembre 1900.)

Mélange de gypse, de déchets de tourbe, de déchets de coke et de carbonate de baryte.

Procédé pour la production de corps incombustibles au moyen de carbonate de chaux, d'amiante, imbibés d'un silicate et traités par l'acide carbonique. Richard John Friswell et the Britisch Uralite C°, à Londres. — (Br. allemand 133648, du 4 juin 1901.)

Les objets en amiante et carbonate de chaux sont imbibés de silicate et suspendus dans une atmosphère d'acide carbonique.

Procédé pour la production d'une masse pour mortiers etc, pierres artificielles par l'addition d'asphalte et au mélange de chaux et de sable. Hans Christian Meurer, à Charlottenburg. — (Br. allemand 132410, du 7 avril 1901.)

Le sable est en partie ou entièrement mélangé avec de l'asphalte en fusion et après ce traitement, additionné de chaux et, le cas échéant, d'argile.

Procédé pour l'obtention de matériaux de construction ressemblant à du bois fin. Wilhelm Decker, à Miltweida en Silésie. — (Br. allemand 133283, du 20 novembre 1900.)

On ajoute à la sciure de bois, dela paille hachée, de la houille avec une solution d'un sel métallique, de la houille brune et de la tourbe en poudre et du sulfate d'alumine, et on plonge le mélange après dessication dans un bain de borate de soude. Le tout est ensuite moulé.

Procédé pour l'obtention d'objets métallisés au moyen de matériaux plastiques, de poudre métallique et d'une solution réductible d'un sel métallique. Joseph Rieder, à Genève. — (Br. allemand 133558, du 14 avril 1901.)

L'objet fait avec le mélange de poudre métallique et de matières plastique est traité par une solution de sulfate de cuivre.

Procédé pour imprégner les objets en amiante de composés organiques de silicium. Siemens et Halske Aktien Gesellschaft, à Berlin. — (Br. allemand 132698, du 18 mai 1901 ; addition au brevet 128253, du 13 mai 1900.)

Au lieu d'éthers siliciques employés, suivant le brevet principal, pour imprégner les objets, on peut employer directement les mélanges engendrant ces éthers.

Traitement de la chaux. H. P. Dodge, à Toledo, Ohio. — (Br. allemand). — Br. anglais 7324, du 9 avril 1901.)

La chaux fraîchement calcinée est granulée ou réduite en poudre et rapidement additionnée d'eau en quantité suffisante pour obtenir une hydratation. On laisse refroidir, on pulvérise de nouveau et on tamise. La chaux à soumettre à ce traitement doit contenir une proportion appréciable de magnésie. Le produit se conserve très longtemps sans s'altérer.

Production de ciment hydraulique. W. Michaelis, à Berlin. — (Br. anglais 3768, du 21 février 1901.)

Ce ciment diffère du ciment de Portland en ce qu'il résiste à l'action de l'eau de mer dont les sulfates exercent une influence destructrice sur l'aluminate de chaux du ciment de Portland. Dans le ciment hydraulique l'oxyde de fer, de manganèse, ou de chrome remplace l'oxyde d'aluminium. Pour préparer ce ciment on mélange de la chaux vive contenant de la silice avec de l'hématite, etc., le tout réduit en poudre fine.

Production de ciment de Portland. C. de Forell, à Giessen. — (Br. anglais 10297, du 17 mai 1901.)

Les scories en fusion de haut-fourneau sont granulées dans l'eau et chauffées jusqu'à fusion avec 50 $^0/_0$ de chaux.

Traitement du ciment à la magnésie (ciment Sorel). G. A. Rydholm, à Liljeholmen. — (Br. suédois 13944, du 21 juin 1901.)

Avant la solidification le ciment est additionné d'huiles siccatives de stéarine ou de cire.

Obtention de scories basiques. Jacob Reese, à Philadelphie. — (Br. américain 714330. — 3 mars. — 25 novembre 1902.)

Les phosphates tribasiques — $P^2O^5 3CaO$ — sont additionnés d'oxydes de manganèse et de fer et fondus.

Composition phosphatée. Jacob Reese, à Philadelphie. — (Br. américain 714331. — 12 mars. — 25 novembre 1902).

Les scories basiques pauvres en silice sont additionnées de phosphate de chaux également pauvre en silice et le mélange est chauffé en présence d'une flamme oxydante. On pulvérise ensuite.

Composition métallique. A. Ramsdell, à Chicago. — (Br. américain 716276. — 4 novembre 1901. 16 décembre 1902.)

A 100 kilogrammes de fonte amenée à l'état de fusion on ajoute de 500 à 1 000 grammes de plomb fondu et on agite.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis.

MÉTALLURGIE. — ÉLECTROMÉTALLURGIE. — FER ET ACIER

Electrométallurgie du fer et de l'acier, par Harmet, rep. par de Mestral. — (Br. 313611. — 20 août. — 6 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Disposition constituant un procédé complet pour la fabrication du fer et de l'acier au moyen de l'énergie électrique. Ce procédé comprend un premier appareil dénommé haut fourneau électrique et produisant un métal brut analogue à celui obtenu avec les hauts fourneaux ordinaires et un deuxième appareil dénommé régulateur, chauffé par l'énergie électrique, recevant du haut fourneau le métal brut et le mettant au point voulu pour l'usage auquel il est destiné.

Procédé et appareil perfectionné pour la fonte et la concentration des pyrites non grillées, par Knidsen, rep. par Brandon.— (Br. 314186. — 11 septembre 1901.— 23 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé de fonte des pyrites et de concentration de la charge fondue par oxydation jusqu'à 60-80 % et même quand il s'agit de cuire jusqu'à obtention du métal pur par une seule opération et en substance sans emploi de combustible, et une quantité de chaleur suffisante étant produite par la combustion du soufre contenu dans le minerai, en insufflant simplement de l'air froid sous une pression convenable par la masse amenée à l'état de fusion dans un convertisseur chauffé du jaune clair au blanc et garni de coke, le minerai étant introduit à l'état concassé de la grosseur d'une noix ou d'un œuf de poule.

Electrométallurgie du fer et de ses composés par le haut fourneau triple, par Harmet, rep. par De Mestral. — (Br. 315127. — 1er octobre 1901. — 23 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans une fusion préalable des oxydes, suivie d'une réduction, puis d'un affinage ; chacune de ces trois opérations ayant lieu dans un appareil distinct, mais étant réunies et se faisant suite de manière à former un tout complet.

Procédé pour tremper et recuire l'acier, par Bennet, rep. par Burgin. — (Br. 315165. — 19 octobre 1901. — 24 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant : 1° à réchauffer l'acier ; 2° à le refroidir dans un bain ; 3° à l'immerger dans l'huile ; 4° à chauffer l'huile et l'acier à la température voulue ; puis à placer dans la sciure de bois ou toute autre matière pour y être refroidi convenablement.

Procédé de préparation d'un acier au cobalt qui est facilement soudable et qui se laisse tremper à un très haut degré, par Pruszkowski, directeur de l'usine de Schodnica en Galicie (Autriche), rep. par Armengaud jeune. — (Br. 315610. — 4 novembre 1901. — 14 février 1902.)

Objet du brevet. — Procédé de fabrication d'un acier susceptible de prendre la trempe la plus dure et qui, malgré cela, se laisse souder et forger aussi facilement que le fer le plus doux. Incorporer 2,5 % de cobalt à un acier contenant 1,5 % environ de carbone et 1,5 % d'un métal appartenant au groupe du chrome ou bien 1,5 % de titane.

Description. — *Exemple :* 8840 parties de fer, 445 de chrome, 395 de charbon et 469 de cobalt sont fondues et chauffées jusqu'à réduction complète de l'oxyde. On verse le produit en fusion sur un plateau recouvert de sable, puis on concasse après refroidissement et l'on mélange avec parties égales de fer doux et l'on refroidit au creuset bien fermé et l'on verse après une demi-heure de chauffe dans une lingotière.

Procédé de cémentation du fer, par Van Holt et Knigge, rep. par Assi et Genès. — (Br. 315812. 11 novembre 1901. — 21 février 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer le fer en un vase clos avec des corps donnant du carbone, de l'azote et du phosphore.

Description. — *Exemple :* Pour 200 à 300 kilogrammes de fer, on introduit un mélange de prussiate jaune 700 grammes, de cyanure de potassium 250, de strychnine (?) 200, de phosphore 400, d'acide phénique 40 gouttes (?) et on additionne de poudre d'os. On chauffe au rouge clair, puis au blanc, ensuite on retire le métal et on le plonge incandescent dans un bain d'eau ou autre approprié.

Procédé de cémentation et de trempe électrique des plaques de fer et d'acier, par Davis, rep. par Brandon. — (Br. 315763. — 9 novembre 1901. — 20 février 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre la face de la plaque à cémenter soit progressivement, soit partout en même temps à l'action de forts courants électriques, passant soit à travers d'arcs jaillissant d'électrodes en charbon, soit au travers d'une masse de charbon qui peut être sous forme granulaire, la surface à traiter étant soustraite à l'action de l'air. Les particules de charbon sous l'influence de la température pénètrent plus ou moins profondément suivant l'intensité du courant et la durée du traitement.

Procédé ayant pour but d'empêcher la rentrée dans les lingots d'acier ou de fer fondu, de la scorie qui se forme à leur surface, par les Petits-fils de Wendel et Cie, rep. par Thirion. — (Br. 316032. — 18 novembre 1901. — 5 mars 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à rendre la scorie plus chaude et plus fluide en introduisant dans la lingotière, avant la coulée, un mélange finement pulvérisé de charbon et de fondant siliceux.

alumineux ou autre, susceptibles de former avec les oxydes de fer et de manganèse des combinaisons à point de fusion inférieur à celui de l'oxyde.

Perfectionnements à la fabrication des aciers coulés sans soufflures, par Société des établissements Poulenc frères et Meslans, rep. par Delage. — (Br. 316634. — 7 décembre 1901. — 29 mars 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à appliquer à l'acier coulé, des alliages des métaux alcalino-terreux et du lithium ou de l'aluminium et du fer, dans le but d'obtenir des aciers coulés sans soufflures, grâce aux combinaisons fixes que forment ces alliages avec les gaz tels que l'oxyde de carbone, l'hydrogène et l'azote, contenus dans le métal fondu.

Fabrication électrique de ferroalliages avec production simultanée d'oxydes alcalins ou alcalino-terreux, par Cin, rep. par Josse. — (Br. 316772. — 10 décembre 1901. — 10 avril 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter par la silice en présence d'une proportion convenable de carbone, le sulfate de l'oxyde que l'on veut préparer, de manière à former le silicate de cet oxyde, tandis que l'acide sulfureux et l'oxyde de carbone se dégagent. Avec le sulfate de baryum, la réaction est très rapide, en employant une force de 40 à 50 watts par centimètre carré de section de l'électrode ; pour le ferrosilicium à 30 °/₀ de silicium, on emploie un courant de 25 à 35 volts et 40 à 50 watts.

MÉTAUX AUTRES QUE LE FER

Procédé et appareil pour la production industrielle du zinc, par Salguès, rep. par Bert. — (Br. 310100. — 19 avril. — 21 juillet 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les matières premières et les réactifs fondus dans une enceinte close dans laquelle on n'introduit ni air, ni gaz étrangers. Dans cette opération, on emploie un appareil spécial et un mélange tel, que les résidus, au lieu de demeurer infusibles, soient, au contraire, fondus comme un laitier ou une scorie susceptible d'un bon épuisement en zinc et assez fluides pour pouvoir être évacués de l'appareil par coulée, ce qui permet d'effectuer un travail continu. On emploie comme source de chaleur un courant continu, alternatif ou polyphasé. La composition du mélange varie avec la composition du minerai à traiter. La fusibilité des résidus et leur bon épuisement en zinc s'obtiennent en introduisant dans ce mélange des fondants métallurgiques et en limitant la quantité de charbon à ce que réclame la réaction sans excès. Le cas échéant, on ajoute du minerai d'oxyde de fer ou de l'oxyde de zinc ferrugineux avec du charbon et des fondants quand on est obligé d'en ajouter à la masse pour provoquer la formation de fer métallique qui réagit sur les composés du zinc et en déplace le métal. Quand les minerais sont plombeux, on règle les mélanges de manière à obtenir, soit une scorie riche en plomb, soit un laitier épuisé et du plomb métallique. Il en est de même des minerais riches en métaux précieux, on ajoute, s'il y a lieu, du minerai de plomb approprié et l'on recueille les métaux dans le bain de plomb. Dans le cas où il y a du plomb, on opère à la température la moins élevée possible. Ce procédé permet non seulement d'employer les minerais pauvres en zinc, mais encore la blende que l'on additionne de nouveau de zinc oxydé, de façon à ce que l'oxyde soit un peu en excès sur le sulfure et l'on complète, s'il y a lieu, par de l'oxyde de fer ou de l'oxyde de zinc ferrugineux ou enfin par une quantité de charbon correspondant à l'excès d'oxyde de zinc et à l'oxyde de fer. Il se produit à haute température une réaction entre le sulfure et l'oxyde de zinc.

$$2\,ZnO + ZnS = 3\,Zn + SO^2.$$

On économise ainsi l'extraction qu'il eût fallu faire pour réduire 2 ZnO. On peut aussi traiter la blende sans emploi de zinc oxyde, on emploie pour cela de la chaux et du charbon.

$$ZnS + CaO + C = Zn + CaS + CO.$$

Perfectionnements apportés à la fabrication des bronzes résistants, par Guillemin, rep. par Delage. — (Br. 310516. — 3 mai. — 10 août 1901.)

Objet du brevet. — Addition aux bronzes résistants de 0,3 à 5 °/₀ d'aluminium ou de nickel.

Perfectionnements apportés dans les procédés de fusion électrique et dans les appareils destinés à être employés à cet effet, par the British aluminium C° limited, rep. par Thirion. — (Br. 310632. — 7 mai. — 14 août 1901.)

Objet du brevet. — Procédé s'appliquant à la réduction électrique des composés alumino-sodiques pour fabriquer des produits de sodium et d'aluminium métalliques à l'aide de l'aluminate de sodium. L'aluminate de sodium est mélangé avec du charbon granulaire ou finement divisé et le tout est chauffé dans une chambre hermétiquement fermée, par la chaleur fournie par un courant électrique, de façon que la substance volatile, le sodium, soit recueillie et sorte de la chambre par des ouvertures et que la vapeur de sodium soit condensée, et enfin on soutire ou retire du four le produit réduit.

Procédé de traitement des minerais mixtes ou autres composés mixtes contenant du plomb et du zinc, par Havemann, rep. par Chassevent. — (Br. 310656. — 8 mai. — 16 août 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer, par exemple, les fumées provenant du traitement des minerais de plomb et de zinc argentifères ou non qui contiennent ces métaux à l'état de sulfate en sulfures, puis à les traiter par la fonte en fusion.

Perfectionnements dans les moyens employés pour obtenir les éléments volatils de leurs minerais ou composés, par British aluminium C° L., rep. par Thirion. — (Br. 310932. — 18 mai. — 28 août 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but l'extraction des éléments volatils des sodium, potassium,

zinc-phosphore, consistant à faire passer un courant électrique dans une masse en fusion du minerai ou de composés de ce mélange, le bain étant à une température plus élevée que la température de volatilisation de l'élément ; à faire déposer l'élément contre une cathode poreuse et à le faire passer à travers la cathode et à le condenser.

Traitement des minerais mixtes pour la séparation des métaux, par Société Monteponi, à Turin, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 311206. — 25 mai. — 7 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les minerais sulfurés par l'acide sulfurique, mais à traiter par l'eau, le sulfate de zinc, de cuivre, de protoxyde de fer se dissolvant; le plomb, l'argent (?) et le peroxyde de fer restent insolubles. On lessive, précipite l'oxyde de fer et celui de cuivre par l'oxyde de zinc. On recueille la liqueur, on concentre ou extrait le sulfate de zinc, puis on traite ce sulfate dans un four à moufle ou à réverbère par du charbon, il se forme de l'oxyde de zinc et de l'acide sulfureux. L'oxyde de zinc est ensuite réduit pour le transformer en zinc métallique.

Fabrication de soudure pour l'aluminium, par Carlstedt, Strehlenert, Swangvist, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 311263. — 28 mai. — 10 septembre 1901.) (Br. norvégien du 28 novembre 1900.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de diverses soudures pour l'aluminium.

Description. — *Exemple :* 1° 15 à 20 % de zinc, 20 à 40 de plomb, 20 à 70 d'étain; 2° 15 % de zinc, 20 % de plomb, 65 % d'étain. Pour les soudures fortes, le plomb et le zinc sont à 40 % chacun et l'étain à 20 %.

Procédé de traitement des objets polymétalliques, par Société Japy frères, rep. par Armengaud aîné (Br. 311278. — 29 mai. — 10 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but la fabrication d'objets constitués par une lame polymétallique dont l'une des faces est polie lorsque l'objet est terminé et l'autre face est étamée ou oxydée.

Description. — Pour cela, on recouvre la face qui doit être polie d'une couche formée de quartz, 50 parties ; borax, 100 parties ; soude, 10 parties ; spath fluor, 10 parties ; on fond et on mélange après broyage 30 % de phosphate tricalcique, un peu de silicate de potasse ou de soude et de l'eau pour faire pâte. On étame, émaille ou oxyde l'autre face et l'opération terminée, on enlève la couche d'enduit-réserve avec de l'eau fortement acidulée et l'on polit.

Procédé de production du thorium, du zirconium et des éléments du groupe de l'yttrium, par Société Siemens et Halske Actiengesellschaft, rep. par Brandon. — (Br. 311325. — 30 mai. — 12 septembre 1901.)

Objet du brevet — Procédé ayant pour but la production du thorium, etc., à l'état métallique, consistant à chauffer les azotures, phosphures de ces métaux au moyen d'un courant électrique, par exemple, dans un espace privé d'air. L'élément métalloïdique se volatilise et les métaux restent. Ce procédé a surtout pour objet la fabrication des fils pour incandescence.

Procédé de production du thorium, du zirconium et des éléments du groupe de l'yttrium, par Société Siemens et Halske Actiengesellschaft, rep. par Brandon. — (Br. 311574. — 6 juin. — 20 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à décomposer par des vapeurs de sodium à l'état métallique ou autres semblables des combinaisons organiques volatiles de ces métaux, par exemple l'acétylacétonate de thorium. Ce procédé permet de recouvrir des corps tels qu'un substratum en charbon dans le vide, avec du thorium, du zirconium, etc.

Procédé pour empêcher l'oxydation lors du chauffage des métaux non précieux, par Dunkelsbühler et Wachwitz, rep. par Matray. — (Br. 311534. — 6 juin. — 20 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à recouvrir d'une couche d'aluminium le métal non précieux destiné à être allié.

Perfectionnements à la réduction des métaux et à la préparation de leurs alliages, par Blackmore, rep. par Blétry. — (Br. 311675. — 11 juin. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à réduire les oxydes des métaux par leurs carbures, ou si l'on veut obtenir des alliages par les carbures des métaux à employer, on peut ajouter un fondant. On peut aussi, au lieu de l'oxyde, employer l'oxyfluorure.

Procédé pour incorporer dans une masse de métal en fusion des grains ou morceaux d'une autre matière revêtue d'une couche métallique, par Aktiebolag et Prion, rep. par Casalonga. — (Br. 311709. — 13 juin. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à imprégner la matière d'un fondant tel que le chlorure de zinc, puis à l'introduire petit à petit dans la masse métallique en fusion.

Procédé pour le traitement métallurgique des menus minerais, par Butler et Meyenburg, rep. par Blétry. — Br. 311774. — 14 juin. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à réduire le minerai en poudre, faire une pâte avec un agglutinant, puis on applique cette pâte en couche mince, fortement adhérente, sur le combustible avec lequel on doit traiter, dans le fourneau ou sur des pierres poreuses convenables.

Perfectionnements apportés à la réunion ou soudure à chaud des métaux, par Griffith, rep. par Brandon. — (Br. 311881. — 17 juin. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à pratiquer sur le côté d'une des pièces qui doivent être soudées une cavité dans laquelle on a coulé un métal ou un alliage ayant un point de fusion plus bas que celui du métal de la pièce à souder, et placer ensuite dans la cavité un métal qui se soudera à chaud à l'enduit métallique, à assujettir le métal dans la cavité par compression, puis à chauffer les métaux, à les réunir finalement par pression.

Procédé d'étamage et de soudure des métaux, par Berton, rep. par Assi et Genès. — (Br. 311839. — 17 juin. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à recouvrir l'objet à étamer d'une couche d'un liquide formé de poudre d'étain, de chlorure de zinc et de chlorure d'ammonium, puis à chauffer pour l'étamage, à lisser, etc., mais en ajoutant 1 à 2 % de sulfite, de nitrate, de chlorure de nickel, cobalt, fer, cuivre, bismuth, cadmium, antimoine (?) à la liqueur, on obtient un étamage uniforme très résistant et lisse, d'un beau brillant.

Perfectionnements dans l'extraction de l'or, de l'argent, du plomb, du zinc et autres métaux de leurs minerais sulfurés, par Clancy-Marsland, rep. par De Mestral. — (Br. 311866. — 23 mai. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé caractérisé par ce fait que les minerais sont chauffés dans un courant d'air avec du sulfate de plomb, à une température telle que le zinc et le plomb soient volatilisés. L'on sépare l'un des deux métaux à l'état de sulfate, et le restant est repris pour éliminer la gangue siliceuse ; les métaux sont fondus et soumis au raffinage.

Procédé d'extraction de l'antimoine, par Van der Plocy, rep. par Chassevent. — (Br. 312003. — 17 juin. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de traiter les minerais d'antimoine : antimoine oxydé, antimoine cru, antimoine sulfuré ou autres, comme ceux du Fahlerz contenant du cuivre, de l'argent, de l'étain, du plomb, du zinc, de l'arsenic, du fer, etc., et consistant à mélanger de la chaux vive au minerai sulfuré, bien moulu, puis à ajouter un sulfure ou un polysulfure alcalinoterreux en proportion avec le pourcentage d'antimoine, il se forme un sulfure double de magnésium ou de calcium et d'antimoine. On lave et on soumet à l'électrolyse le sulfure obtenu.

Perfectionnement au traitement des minerais sulfurés de plomb et de zinc, par Twymann, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 312186. — 25 juin. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer le sulfure en chlorure, par ébullition ou fusion avec du chlorure de plomb. Le sulfure de plomb se transforme en chlorure, tandis que le sulfure de zinc reste. On sépare le chlorure de plomb que l'on traite pour obtenir le plomb et le sulfure de zinc est traité ensuite pour avoir le zinc. Quant à l'argent, il est transformé en chlorure. On le sépare au moyen de l'hyposulfite de sodium.

Procédé pour obtenir l'aluminium métallique et autres métaux par l'électrolyse à tension minimum, par Società Italiana di applicazioni electricha, à Turin, rep. par De Mestral. — (Br. 312296. — 1er juillet. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à obtenir tout métal dont le chlorure est moins exothermique que celui de sodium, en transformant le produit en chlorure puis en décomposant le chlorure par le sodium.

Description. — On électrolyse du chlorure de sodium fondu, à une température de 1000°, au moyen d'un courant électrique, à la tension de 4,5 v. Le chlore se dégage, il est porté à 1300-1500° ; on le reçoit dans un mélange de brai et d'aluminium. Le chlorure d'aluminium se volatilise et les vapeurs sont reçues dans un récipient où il est mis en contact avec du sodium volatilisé, et ainsi de suite. On sépare l'aluminium et le chlorure de sodium est électrolysé, etc.

Méthode de traitement du minerai de cuivre, zinc, antimoine, argent, or et plomb argentifère, par Rougier, à Langeac (Haute-Loire). — (Br. 313552. — 8 juillet. — 30 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chlorurer le minerai, à laver avec de l'hyposulfite de sodium ou avec un chlorure alcalin, puis précipiter par le sulfure de sodium. Pour le plomb argentifère on lave à l'eau froide à l'hyposulfite et avec du sulfate de cuivre. Dans cette dernière lixiviation le plomb est précipité par le carbonate de sodium, on sépare le précipité et on traite par le sulfure de sodium le liquide pour en éliminer l'arsenic. Si le minerai argentifère contient du fer et du cuivre, on grille, on traite par l'eau bouillante pour séparer le sulfate d'argent.

Nouveau métal à alliage de cuivre, par Walfé, Englert, Geiger, rep. par Blétry. — (Br. 312710. — 15 juillet. — 12 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Métal contenant : cuivre, 85 parties ; nickel, 4 parties ; fer, 6 parties ; silicium, 5 parties.

Procédé de traitement des minerais de cuivre par l'acide sulfurique récupéré, par Sébillot, rep. par Duvinage. — (Br. 313234. — 5 août. — 26 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le sulfure finement pulvérisé par l'acide sulfurique très peu étendu, et à la température de volatilisation de l'acide sulfurique, ensuite à condenser l'acide sulfurique en excès, ainsi que l'acide sulfureux qui se produit dans la réaction afin de faire servir l'acide sulfurique ainsi reconstitué à une nouvelle opération.

Procédé pour recouvrir un métal d'un autre métal, par Watzl Frankenschwert, rep. par Assi et Genès. — (Br. 313371. — 9 août. — 30 novembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer dans un récipient réfractaire les métaux convenablement appliqués et noyés dans une matière qui le noie entièrement et formant moule, et à chauffer de manière à ce que la soudure se fasse par fusion.

Procédé de nickelage de l'aluminium, par Cassin, rep. par Boramé et Julien. — (Br. 313514. — 14 août. — 3 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant éventuellement dans le décapage des pièces bien nettoyées

dans un bain d'acide azotique contenant du cuivre en dissolution, et dans un rinçage ultérieur à l'eau froide.

Procédé pour souder l'aluminium, par Sörensen, à Copenhague, rep. par Boramé et Julien. — (Br. 313730. — 23 août. — 10 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer le métal à 300° pour le soumettre à l'action d'une terre alcaline ; laver, rincer et souder au moyen d'une brasure formée de laiton, zinc, ou de zinc et d'étain.

Nouvelle métallurgie du chrome, par Fiévet et Germot, rep. par Fayollet. — (Br. 314198. — 12 septembre. — 23 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Nouvelle métallurgie du chrome au four électrique, basée sur le double effet de la scorification par la silice du fer contenu dans le minerai de chrome et de la réduction de l'oxyde de chrome par le charbon

$$2\,C + FeOCr^2O^3 + SiO^2 = 2\,Cr + SiO^3Fe + CO^2 + CO,$$

mélangés au minerai de chrome, la silice et le charbon, suivant les proportions indiquées par l'équation précédente.

Nouveau procédé d'obtention du zinc, par Hopkins, rep. par De Mestral. — (Br. 314285. — 16 septembre. — 26 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer dans une cornue l'oxyde provenant du grillage des minerais sulfurés plombifères avec du carbone et faire passer les produits de la distillation sur du charbon porté à l'incandescence, ce qui permet d'obtenir du zinc pur.

Perfectionnements dans les dépôts électrolytiques des métaux, par Harrison et Day, rep. par Assi et Genès. — (Br. 314290. — 16 septembre. — 26 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but d'obtenir un dépôt électrolytique lisse et homogène sans la formation de bosselures, consistant à employer une cathode présentant un beau poli de section circulaire montée verticalement dans une cuve de dépôt, et libre de tourner sur son axe, et l'on fait tourbillonner l'électrolyse au moyen de jets de nouvel électrolyte, car c'est à cause de l'appauvrissement de la couche d'électrolyte, en contact avec la cathode, par un courant à haute tension, agissant pendant une période de temps prolongée. sans renouvellement de cette couche appauvrie, qu'il se fait un dépôt de métal de mauvaise qualité, le jet frappant tangentiellement la cathode. En outre, comme l'on se trouve dans les conditions les plus favorables à l'électrolyse, si la pression osmotique des ions dans l'électrolyte de la matière à dissoudre est aussi faible que possible, et si, par conséquent, la solution est aussi peu concentrée que possible dans le voisinage de l'anode, tandis que la pression osmotique des ions de la matière à déposer doit être aussi concentrée que possible dans le voisinage de la cathode, on obtient ces résultats à la cathode par l'introduction continue d'électrolyte nouveau, et en faisant échapper au delà de l'anode l'électrolyse appauvri sans revenir à la cathode avant d'avoir été ramenée à la force normale. Enfin, plus l'anode est éloignée, plus la différence de potentiel doit être considérable, et plus, par conséquent, la tension du courant employé doit être faible, si l'on veut marcher économiquement et qu'on ne se trouve pas dans ce cas particulier d'avoir la force à un prix insignifiant. En élevant la température de l'électrolyte, on réduira la résistance de la cuve de dépôt et on diminuera aussi la différence de potentiel nécessaire. Il est avantageux, dans la plupart des cas, d'employer une solution aussi concentrée que possible, et, lorsqu'elle sera acidulée, de la rendre très acide, en évitant toujours que sa concentration soit telle que sa cristallisation soit à craindre à l'anode. Ainsi pour le dépôt de cuivre il sera avantageux d'employer une solution d'environ 180 à 190 grammes de sulfate de cuivre hydraté et 110 à 120 centimètres cubes d'acide sulfurique par litre.

Procédé pour le traitement des minerais arsenicaux, par Blandot, ingénieur civil à Bruxelles, rep. par Blétry. — (Br. 314328. — 18 septembre. — 27 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à débarrasser les minerais arsenicaux sulfurés non oxydés par volatilisation de l'arsenic, sans qu'il y ait oxydation quelconque, au moyen d'un four composé de moufles communiquant entre eux, dans lesquels on chauffe à une température déterminée, soit, par exemple, 900° pour le mispickel. Les produits volatils sont aspirés.

Procédé de pulvérisation électrique des métaux, par Bary, rep. par Duvinage.— (Br. 314429. — 23 septembre. — 32 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé basé sur la volatilisation qui se produit dans l'étincelle électrique, au point de rupture du circuit.

Description. — Pour cela le métal est amené à l'état de fusion et on opère par ruptures successives dans une veine liquide de ce métal traversée par un courant électrique dont l'interruption à chaque rupture de la veine liquide produit une étincelle provoquant la volatilisation du métal.

Procédé de préparation du cobalt, par Frasch, rep. par Assi et Genès. — (Br. 314470. — 26 septembre. — 31 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé basé sur l'emploi d'un sel double d'ammonium et de cobalt répondant à la formule $CoAzH^3Cl^2 + 4AzH^3$ (Br. fr. 306930. — 8 janvier 1901.) Ce sel, lorsqu'il y a du nickel en présence, est mélangé d'un sel de nickel identique. Il suffit de traiter le mélange des deux sels par de l'eau. Le sel de nickel se dissout et celui de cobalt est décomposé.

$$CO(AzH^3)^2Cl^2 + 4\,AzH^3 + H^2O = CO(OH)^2 + 2\,AzH^4Cl + 4\,AzH^3.$$

Procédé pour la fabrication d'un alliage d'aluminium, par MANHARDT, fondeur de métaux, à Vienne (Autriche), rep. par MARILLIER et ROBELET. — (Br. 314569. — 28 septembre 1901. — 7 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la fabrication d'un alliage d'aluminium contenant de l'étain, de l'antimoine, du cuivre, du magnésium, etc.

Description. — On prend : aluminium 100 parties, étain 12,05, antimoine 0,20, phosphore 0,09, cuivre 7,50, magnésium 0,06, bicarbonate de sodium 0,06, soufre 0,04. On fond l'étain, l'antimoine, le phosphore, le cuivre et le magnésium, on introduit l'aluminium par petites portions. Quand tout est fondu et mélangé, on introduit le bicarbonate de soude et le soufre et l'on chauffe encore. Le bicarbonate, le soufre, le phosphore ont pour effet d'enlever, sous forme de scories, les impuretés.

Matière de soudure et d'étamage pour l'aluminium et ses composés, par RAEN et VINET, rep. par GRIMONT et KASTLER. — (Br. 314664. — 2 octobre 1901. — 9 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Emploi d'un alliage de zinc et d'étain pour souder l'aluminium.

Procédé d'obtention des métaux, par KNIGHT, rep. par THIRION. — (Br. 313695.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à griller les minerais sulfurés ou autres analogues avec un sel haloïde. Si le minerai contient de la silice on le traite par un fluorure, le spath fluor est tout indiqué.

Perfectionnements apportés dans l'extraction des métaux précieux, par MARINO, à Sheffield (Angleterre), rep. par BORAMÉ et JULIEN. — (Br. 314684. — 30 octobre 1901. — 10 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Emploi du baryum sulfocarbide obtenu par chauffage du sulfate de baryum et du charbon au four électrique avec un courant de 250 à 300 ampères et 100 volts ; ensuite ce produit est ajouté à des solutions de sels d'or telles qu'il se forme à froid du sulfure aurique et à chaud du sulfure aureux.

Procédé de nickelage de l'aluminium et de ses analogues, par BOURRASSET, rep. par MENNONO. — (Br. 314947. — 12 octobre 1901. — 17 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Décapage puis trempage dans un bain électrolytique formé de 100 litres d'eau, 7 kil. de sulfate de nickel ammoniacal, 10 grammes d'acide pyrogallique, 7 kilogrammes de sulfate de nickel simple. Dissoudre à 70-80° C. On opère le mélange à chaud à la température de 60° C. environ.

Procédé d'extraction et de récupération du zinc contenu dans les minerais sulfurés et dans les déchets de minerais, par ROGERS et M^me^ OSWALD, rep. par ÇASALONGA. — Br. 315361. — 26 octobre 1901. — 1^er^ février 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à griller des minerais sulfurés broyés dans un four d'où les courants d'air sont exclus, de construction de préférence en fonte de fer. Après un premier grillage, on lessive par l'acide sulfurique étendu pour obtenir le sulfate basique de zinc, puis on recommence l'opération et on obtient une nouvelle solution de sulfate de zinc. On précipite le zinc par le sulfure de calcium après séparation du fer par les procédés connus.

Procédé et appareil pour le traitement électrolytique de l'étain, par NAUHARDT. — (Br. 315019. — 15 octobre 1901. — 20 janvier 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à dissoudre, sous l'action d'un courant électrique de très faible voltage, l'étain dans un bain électrolytique composé d'eau, 100 parties, acide sulfurique à 66° Bé 10 %, neutraliser par addition d'un sel ammoniacal, de préférence le sulfate d'ammoniaque dans des proportions telles que le bain n'attaque plus le fer, le cuivre ou autres métaux à étamer ou dont il s'agit de récupérer l'étain. Le métal à étamer est placé à la cathode, tandis que, à l'anode, sont placés des déchets de fer-blanc ou autres métaux étamés.

Perfectionnements dans la préparation industrielle du calcium, du strontium, du baryum et du silicium, en vue de leur emploi en métallurgie, par MARTIN, rep. par RABILLOUD. — (Br. 315663. — 6 novembre 1901. — 17 février 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à réduire les oxydes de ces métaux par le charbon sous l'influence d'un fondant approprié et de la flamme du gaz constitué à peu près par méthane 35 parties, hydrogène 39 parties, acétylène 26 parties, dans un creuset spécial en matériaux basiques et à fond garni d'une plaque de charbon de 10 millimètres d'épaisseur, le minerai à réduire étant transformé en briquettes.

Description. — Pour le calcium, par exemple, on prend 84 parties de chaux vive ou d'azotate de calcium et 16 parties de charbon de bois, de préférence du charbon pour poudre de guerre, et l'on chauffe dans le creuset après transformation en briquette au moyen de brai ou de goudron.

Procédé perfectionné pour la désagrégation et la communition des minerais, par GRAHAM, rep. par BLOUIN. — (Br. 315730. — 8 novembre 1901. — 9 février 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à désagréger les minerais dans un bain acide (acide sulfurique ou fluorhydrique, ou leur mélange ou autres) dans lequel ils sont soumis à un courant électrique qui peut avoir une tension de 50 volts, l'addition de 1/5 de spathfluor à la masse du minerai accélère la désagrégation.

Procédé industriel d'extraction directe du zinc des minerais oxydés plus spécialement dans la smithsonite, le carbonate de zinc et la calamine $H^2Zn^2SiO^5$, par BRÉMONT. — (Br. 385888. — 13 novembre 1901. — 25 février 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le minerai de zinc broyé par de l'ammoniaque, puis

à précipiter par un sulfure soluble les métaux étrangers, fer, cuivre, etc., enfin le zinc que l'on traite pour obtenir le métal.

Procédé de fabrication du cuivre, dans le but de permettre sa coulée dans des moules, ainsi que pour le produit résultant de ce procédé, par Mme Valleton, rep. par Parmentier. — (Br. 315949. — 15 novembre 1901. — 18 février 1902.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but d'obtenir un cuivre facile à couler et de limpidité parfaite et ductile, consistant à additionner le cuivre d'étain et de sodium.

Description. — *Exemple* : Cuivre 90 %, étain 10 %, sodium 0,50 à 10 %. On fond le sodium, on ajoute l'étain, on fond d'autre part le cuivre et l'on ajoute à la température de 700 à 800° C. l'alliage de sodium-étain, la température monte à 1100-1200° C., la fusion est alors complète et l'on coule dans une lingotière.

Procédé pour accroître la ténacité, la densité et la solidité de l'aluminium par addition de phosphore, respectivement de phosphore et de magnésium, par Meteorit Gesellschaft mit Beschränkte Haftung, rep. par Matray. — (Br. 316548. — 19 octobre 1901. — 27 mars 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner l'aluminium de phosphore et de 0,50 à 1 % de magnésium.

Perfectionnements dans le traitement des métaux par électrolyse, par The Electrical Copper Co L., rep. par Armengaud jeune. — (Br. 316594. — 5 décembre 1901. — 28 mars 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'application d'un appareil pour l'électrolyse des métaux constitué par une anode soluble ou non, et d'une cathode fixe relative et animée d'un mouvement quelconque, plongeant l'une et l'autre dans des électrolytes différents ou identiques, mais séparées par un diaphragme qui rend impossible le mélange des électrolytes et empêche d'une façon absolue toute impureté et toute poussée de matière grasse se trouvant éventuellement dans le compartiment de l'anode de venir dans celui de la cathode et souiller le dépôt.

Traitement électromagnétique et calorifique des métaux en usage ou en service soumis aux flexions, etc., par Blondeau, rep. par Augier. — (Br. 316603. — 6 décembre 1901. — 28 mars 1902.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de rendre aux métaux soumis à des flexions ou autres usages les qualités premières de résistance qu'ils avaient perdues et consistant à employer les propriétés magnétiques et calorifiques que produisent des solenoïdes traversés par un courant électrique de quelque nature qu'il soit, le solénoïde enveloppant ou étant enveloppé par la masse métallique.

Nouveaux alliages de métaux alcalins terreux et autres analogues avec l'aluminium, le fer et le cuivre, par Société des Etablissements Poulenc frères et Meslans, rep. par Delage.— (Br. 316612. — 6 décembre 1901. — 29 mars 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter par électrolyse des sels fondus, des métaux alcalino terreux et en particulier de leurs chlorures en employant une cathode fondue d'aluminium de cuivre ou de fer.

Procédé de fabrication du silicium métallique, par Le Roy, rep. par Bert. — (Br. 316847. — 13 décembre 1901. — 16 avril 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter pour obtenir, par exemple du ferrosilicium, par le courant électrique, un mélange de fer, silice et siliciure de carbone.

$$2\,n\mathrm{SiC} + n\mathrm{SiO}^2 + \mathrm{Fe} = \mathrm{FSi}^{(2n+n)} + 2\,n\mathrm{CO}.$$

Description. — *Exemple* : Chauffer à la température de l'arc électrique 80 parties de siliciure de carbone, 60 parties de silice et 28 parties de fer en limaille. On obtient ainsi un ferro silicium $FeSi^6$ à 76 de silicium et 25 de fer.

Procédé perfectionné pour obtenir du zinc par électrolyse et appareil employé à cet effet, par Mond, chimiste à Londres, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 316865. — 13 décembre 1901. — 16 avril 1902.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but d'obtenir des dépôts métalliques compacts de zinc, de toute épaisseur désirée, en soumettant le métal à un frottement continu sous pression pendant qu'il se dépose. Il consiste à déposer le zinc de ses solutions acides ou alcalines sur des cylindres tournants en matières conductrices, reliés convenablement avec le pôle négatif d'une source d'électricité, et en disposant ces cylindres de façon qu'ils se touchent l'un l'autre dans le bain électrolytique. Ces cylindres sont munis d'arbres qui tournent dans des paliers montés de façon à pouvoir glisser et l'on exerce une pression sur tous ces cylindres ou quelques-uns de ceux-ci, au moyen de poids, de ressorts, des leviers ou autres dispositifs mécaniques qui pressent les cylindres l'un contre l'autre, en leur permettant en même temps de s'éloigner l'un de l'autre quand l'épaisseur du zinc déposé suraugmente.

Procédé de sulfatisation par grillage des minerais de cuivre et de zinc simples ou complexes, par Baraige, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 316993. — 17 décembre 1901. — 22 avril 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à griller le minerai dans une atmosphère d'acide sulfurique et d'oxygène ou d'air pour amener le minerai à l'état de sulfate soluble dans l'eau, d'où on retire ensuite le métal.

PRODUITS CHIMIQUES

Procédé pour la fabrication d'éther composé de paracrésol et d'acide oxalique et pour la séparation du para et du métacrésol, par Raison commerciale Rud. Rütgers Chemische Fabrik für Theer produkte, rep. par Nauhardt. — (Br. 317512. — 3 janvier 1902. — 26 mai 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer le paracrésol en éther oxalique, en chauffant au bain-marie le mélange anhydre de crésols du commerce et en l'agitant en y ajoutant euviron la deuxième partie de son poids d'acide oxalique anhydre ou la quantité correspondante d'oxalate acide anhydre, puis on continue à chauffer jusqu'à ce que la totalité de l'acide soit dissoute, ou bien, au cas où l'on emploie un oxalate acide jusqu'à ce que ce dernier soit transformé en oxalate neutre qui se précipite et que l'on sépare. Il suffit de laisser refroidir le produit pour que l'éther du paracrésol cristallise; on le sépare par expression du métacrésol qui n'a pas été modifié.

Procédé de fabrication de l'acide nitrique, par Ostwald, rep. par Blétry. — (Br. 317544. — 4 janvier. — 27 mai 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer un courant d'ammoniac et d'air, chauffé au rouge sur du platine lisse, sous forme de bandes, par exemple, à l'état pur ou combiné avec de la mousse de platine; dans ces cas, il ne se forme pas d'azote libre, l'ammoniac est complètement transformé en acide.

Préparation d'un mélange en poudre susceptible de donner par traitement à l'eau de l'acide sulfureux ou des hydrosulfites, par Société anonyme des plaques et papiers photographiques A. Lumière et ses fils, rep. par Rabilloud. — (Br. 317569. — 7 janvier. — 28 mai 1902.)

Objet du brevet. — Mélange formé de sulfite de soude anhydre, d'acide tartrique et de poudre de zinc.

Description. — On prend, par exemple, 50 grammes de sulfite de soude anhydre, 100 grammes d'acide tartrique et 15 grammes de poudre de zinc.

Procédé de fabrication d'un blanc de plomb remplaçant la céruse, par Sudre, rep. par Thierry. — (Br. 317588. — 7 janvier. — 28 mai 1902.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de préparer un sulfate de plomb amorphe consistant à fondre de la galène en présence d'un courant d'air très vif. Les vapeurs de galène et de plomb donnent en brûlant une poudre composée de 80 % de sulfate de plomb, de 7 % de sulfite et 13 % d'oxyde. Cette poudre est traitée par l'acide sulfurique pour transformer en sulfate le sulfite et l'oxyde.

Procédé de traitement des minerais d'antimoine, par Chatillon, rep. par Klotz. — (Br. 317604. — 7 janvier. — 29 mai 1902.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet l'obtention de l'oxyde d'antimoine Sb^2O^3 dit oxyde soluble et de l'antimoniate d'antimoine Sb^2O^4 dit oxyde insoluble, et du régule d'antimoine, avec régénération du soufre consistant dans la condensation des vapeurs résultant du grillage du minerai, au moyen de ventilateurs et caractérisé par la ou les combinaisons d'une série d'opérations formant un cycle nouveau. Les appareils se composent : *a*) de ventilateurs à sec ou de tous autres moyens mécaniques propres à aspirer ou refouler les vapeurs et permettant de chauffer l'air pour suroxyder Sb^2O^3 et d'une tour de condensation avec ou sans air chaud ; *b*) d'une petite chambre servant encore à la condensation du gaz ; *c*) d'une tour à effet spiraliforme des gaz pour condenser à sec ; *d*) une deuxième tour de condensation à sec ; *e*) un second ventilateur recevant ou non une injection d'eau ; *f*) une tour de Glover garnie de coke, poterie ou plateaux de bois ; *g*) un four à coke, houille, etc. ; *h*) un four rempli de coke ou autre, recevant un courant de vapeur d'eau, pour la réduction de l'acide sulfureux destiné à la régénération du soufre.

Fabrication de composés de cellulose nitrée et de caséinates insolubles, imitant l'ivoire, l'écaille, etc. par Franquet, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 317607. — 7 janvier. — 29 mai 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer un caséinate insoluble par double décomposition, d'une part ; d'autre part, de la cellulose nitrée rendue plastique par une solution de camphre dans l'alcool (40 à 50 de camphre, 50 d'alcool pour 100 parties de nitrocellulose), puis on lamine la cellulose et le caséinate et l'on travaille tout jusqu'à ce que le mélange des deux masses soit bien homogène.

Procédé nouveau ayant pour objet l'utilisation de l'essence de térébenthine transformée en un corps solide, capable de remplacer le camphre dans ses diverses applications industrielles, notamment le celluloïd, par Magnier et Brangier, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 317804. — 15 janvier. — 6 juin 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer un camphène au moyen du chlorhydrate de térébenthine, puis à soumettre ce camphène à l'action d'un courant électrique, soit en mélangeant à de l'eau acidulée avec de l'acide sulfurique, soit avec un corps oxydant, le tout étant soumis à l'action du courant électrique.

Procédé pour rendre incombustible le celluloïd, par Mabelle et Leclerc. — (Br. 317884. — 18 janvier 1902. — 9 juin 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter au celluloïd un corps susceptible de fournir un gaz qui n'entretient pas la combustion et soluble dans les dissolvants du celluloïd tels sont le perchlorure de fer et le chlorure de calcium.

Perfectionnements apportés à la fabrication électrolytique des chlorates et perchlorates, par Lederlin, rep. par Thirion. — (Br. 317930. — 8 janvier. — 12 juin 1902.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but d'obtenir de très hauts rendements dans la fabrication électrolytique des chlorates et perchlorates et consistant en ce que les solutions de chlorures additionnées du chromate neutre correspondant sont maintenues, pendant toute la durée de l'électrolyse, non acides par addition convenable d'acide chlorhydrique, faite soit périodiquement, soit de préférence d'une façon continue, de façon que la liqueur ne contienne jamais d'alcali libre qui nuit au rendement.

Perfectionnements apportés à la fabrication électrolytique des chlorates et perchlorates, par Lederlin, rep. par Thirion. — (Br. 313931. — 8 janvier. — 12 juin 1902.)

Objet du brevet. — Suppression des chromates et neutralisation de l'alcali par l'acide chlorhydrique de manière à ce que la liqueur ne soit pas alcaline.

Procédé de préparation du peroxyde de magnésium à forte tension en oxygène, par Krause, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 318097. — 25 janvier. — 17 juin 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir le peroxyde de sodium sur un sel soluble de magnésium en évitant tout excès d'eau de réaction ou de dissolution.

Description. — *Exemple* : Avec autant de litres d'une solution de chlorure de magnésium qu'il en faut pour former avec 6 kilogrammes de $MgCl^2 + 6H^2O$, une solution saturée, on met en refroidissant avec de la glace, peu à peu, par petites qnantités et en agitant, 2 kilogrammes de peroxyde de sodium, en ayant soin que la température ne dépasse pas 20°C., puis on ajonte 1 litre d'alcool et on laisse reposer une heure. On filtre et sèche fortement à 80-90°C.

Nouveau système perfectionné de liquéfaction de l'air et autres gaz aériformes, par Joly et Richardson, rep. par Fayollet. — (Br. 318153. — 28 janvier. — 18 juin 1902.)

Objet du brevet. — Nouveau système comprenant : 1° la liquéfaction continue de l'air et de tous les gaz aériformes dont la température critique est au-dessous de la température de l'atmosphère, à des pressions relativement modérées, n'excédant ordinairement pas celles qui sont requises pour la liquéfaction à une température égale au point critique ; 2° la liquéfaction de ces gaz par compression, avec absorption de la chaleur de compression, par de l'eau courante ou d'autres moyens ordinaires, et refroidissement ultérieur par un système spécial de détente en échelons, de façon qu'une partie du gaz comprimé se détend, afin de refroidir l'autre partie, de sorte que celle-ci produit par sa propre détente un froid suffisamment grand et intense, pour amener sa propre liquéfaction, même à une température beaucoup plus réduite que celle qui est requise pour la liquéfaction du gaz à la pression atmosphérique ; 3° la liquéfaction de ces gaz par un système spécial de refroidissement en échelons, par lequel le gaz comprimé refroidi est, par degrés, refroidi jusqu'à une température pouvant être égale à celle à laquelle il se liquéfie sous pression, de façon que la détente de ce gaz comprimé, déjà intensivement froid, produira un froid suffisant pour la condensation de la portion qui ne serait pas encore liquide, et en sorte que cette liquéfaction puisse être effectuée à la pression ordinaire de l'atmosphère.

Système de production de l'alumine pure, par Hall, rep. par Assi. — (Br. 318174. — 28 janvier. — 18 juin 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer de la bauxite avec des réducteurs (charbon) au moyen d'un courant électrique, sans la fondre réellement pour réduire totalement ou en partie les impuretés contenues dans la masse, à enlever la masse ainsi traitée, à l'amener ensuite à l'état de fusion dans un four électrique où les impuretés s'agglomèrent.

Procédé de préparation de sulfate de sodium et d'acide chlorhydrique, par Société K. Œhler rep. par Armengaud jeune. — (Br. 318386. — 4 février. — 24 juin 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer dans des récipients fermés et munis seulement de tubes de dégagement pour le gaz, du chlorure de sodium et du bisulfite de sodium finement pulvérisés et mélangés dans les proportions les plus convenables, et cela à la température nécessaire pour obtenir décomposition et sans le concours d'aucun moyen mécanique.

Procédé de production de nouveaux dérivés de l'anthraquinone, par Société Anonyme des produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 318490. — 7 février. — 27 juin 1902.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de substituer dans l'acide anthraquinone disulfonique 2 : 6 les groupes sufonés en partie ou en totalité par le groupe amidogène et consistant à chauffer l'acide anthraquinonedisulfonique avec de l'ammoniaque sous pression et à une température élevée.

Description. — *Exemple* : 20 kilogrammes de sel sodique de l'acide anthraquinonedisulfonique 2 : 6, 200 litres d'eau sur 100 litres d'ammoniaque à 20 °/₀ sont chauffés sous pression à 190°C. Au bout de 5 heures on précipite l'acide amide par l'acide sulfurique.

Procédé pour le traitement du gaz de houille pour la fabrication des sulfocyanures, par Société dite The British Cyanides C° limited, rep. par de Mestral. — (Br. 318553. — 10 février. — 30 juin 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer le gaz de houille brut après condensation du goudron et refroidissement subséquent à travers un laveur de forme quelconque, contenant soit de l'eau, soit une liqueur ammoniacale, dans laquelle se trouve du soufre. Il se forme du polysulfure d'ammonium qui se combine à l'acide cyanhydrique pour former du sulfocyanure.

Procédé pour la fabrication d'acide acétique et d'autres acides du groupe des acides sébaciques, par von Hochstetter, rep. par Nauhardt. — (Br. 318710. — 15 février. — 3 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à décomposer les sels des acides obtenus par un courant de

gaz chlorhydrique sec. On décompose ainsi l'acétate de chaux dans le cas de l'acide acétique à une température inférieure à celle du point d'ébullition de l'acide acétique.

Procédé et appareil pour la fusion du charbon, par LUDWIG, rep. par GRIMOUT et KASTLER. — (Br. 318733. — 15 février. — 4 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire passer un courant électrique dans du charbon qui se trouve dans une atmosphère de gaz à haute température ; l'échauffement, et la fusion se font d'après l'effet de Joule.

Procédé pour la fabrication d'acide sulfurique concentré transportable, par CLAES. — (Br. 318945. — 17 février. — 4 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but d'obtenir un produit solide très riche en acide sulfurique et susceptible d'être transporté et de le remplacer. Il consiste à chauffer dans le vide le bisulfate de sodium provenant de la préparation de l'acide nitrique de manière à le fondre en y ajoutant une certaine quantité d'acide sulfurique. On continue à chauffer tout en faisant le vide et l'on ajoute de l'acide sulfurique. Une telle combinaison peut contenir jusqu'à 75 et 80 °/₀ d'acide sulfurique à 60°.

Procédé pour la fabrication de l'anhydride sulfurique d'après le système de contact, par COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 318770. — 17 février. — 4 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à remplacer dans le procédé de contact le platine qui sert d'agent catalytique par des combinaisons de phosphore telles que l'acide phosphorique. Le rendement s'élève à plus de 90 °/₀ de l'acide en anhydride sulfurique.

Procédé pour réactiver les contacts de platine, par COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 318861. — 19 février. — 7 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger de la vapeur d'eau aux gaz résultant du grillage des pyrites jusqu'à ce que la présence de combinaisons d'arsenic, qui détériorent les contacts ne puisse plus être constatée dans les gaz de réaction.

Perfectionnements dans le procédé de fabrication des peroxydes organiques, par PAGE, rep. par THIRION. — (Br. 318883. — 20 février. — 7 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger un aldéhyde aromatique avec l'anhydride d'un acide gras et à oxyder graduellement le mélange, de préférence au moyen de l'air, jusqu'à ce que l'on obtienne le produit sous forme de cristaux.

Procédé pour la fabrication d'acide sulfurique et d'anhydride sulfurique en utilisant les résidus de pyrites grillées, contenant de l'oxyde ferreux et avec combustion simultanée et complète du soufre encore renfermé dans les pyrites sous forme de sulfure, par COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 318932. — 21 février. — 8 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mettre les gaz résultant du grillage des pyrites en contact avec des résidus de pyrites grillées contenant du sulfate ferreux, à une température relativement basse (300 à 400°), dans le but que l'acide sulfureux soit absorbé et remis ensuite en liberté sous forme d'anhydride sulfurique à une température plus élevée : 500 à 550°C.

Procédé de production électrolytique de l'hydroxylamine, par RAISON COMMERCIALE BŒHRINGER et SÖHNE, rep. par ARMENGAUD aîné. — (Br. 318978. — 24 février. — 9 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la réduction de l'acide nitrique par électrolyse à basse température, l'acide nitrique étant ajouté au fur et à mesure de sa consommation.

Procédé pour obtenir au four électrique des sulfures alcalins et alcalino-terreux, par BOUVIER, rep. par TAILFER. — (Br. 319185. — 28 février. — 17 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à réduire les sulfates alcalins ou alcalino-terreux par du charbon dans un four à arc ou à résistance.

Procédé pour l'obtention au four électrique des oxydes alcalins et alcalino-terreux, par BOUVIER. — (Br. 319189. — 1er mars. — 17 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à décomposer par l'eau les sulfates alcalins, additionnés de charbon, et chauffer au four électrique avec ou sans résistance.

Procédé pour obtenir de l'acide phosphorique des phosphates minéraux, par HATMAKER, rep. par TAILFER. — (Br. 319303. — 5 mars. — 18 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de préparer de l'acide phosphorique exempt de mauvais goût consistant à griller les phosphates pour détruire la matière organique avant de les traiter par l'acide sulfurique.

Procédé pour la fabrication de soude fine, par WINCKLER, rep. par POIGNANT. — (Br. 319535. — 13 mars. — 25 juillet 1092.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter à une solution aqueuse de soude caustique à environ 33° Bé une proportion convenable de verre soluble (verre soluble à 40° Bé) environ 60 °/₀. Après quoi les cristaux sont séparés du liquide.

Procédé pour le traitement des tartres et lies de vin et leur enrichissement méthodique à l'aide de moyens purement mécaniques, en vue de l'obtention d'un produit nouveau à haute teneur en composés tartriques naturels, par DAVID. — (Br. 319575. — 15 mars. — 25 juillet.)

Objet du brevet. — Procédé basé sur la différence de densité du bitartate de potassium, du tartrate

de calcium et des impuretés et consistant dans l'emploi d'une série de moyens mécaniques, tels que broyage, blutage, tamisage, ventilation et levigation.

Procédé de fabrication de substances élastiques cornées, par Lederer, rep. par Thirion. — (Br. 319724. — 24 mars. — 29 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la fabrication de substances élastiques cornées en faisant réagir mutuellement de la cellulose acétique avec des composés organiques contenant des groupes hydroxylés, aldéhydiques, cétoniques, amidés, acides ou amidés et acides à la température ordinaire ou à une température élevée avec ou sans pression.

Description. — *Exemple* : Faire fondre ensemble 1 partie d'acétate de cellulose, 1,5 de phénol à une température de 40 à 50°, puis quand la solution est complète et claire on la place sur des plaques de verre ou de métal légèrement chauffées et on la laisse refroidir graduellement.

Procédé pour acétyler la cellulose, par Lederer. — (Br. 319848. — 22 mars. — 26 août 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à acétyler la cellulose, en faisant réagir mutuellement les celluloses ou les substances qui en contiennent, soit après un traitement avec du vinaigre radical, auquel on a ajouté un peu d'acide sulfurique, soit directement avec l'anhydride acétique.

Description. — *Exemple :* On arrose du coton, 1 partie avec 4 à 5 fois son poids de vinaigre radical, additionné de 0,50 % d'acide sulfurique. On chauffe doucement à 40-45° C. Quand la masse forme une pâte épaisse, on ajoute après refroidissement 4 à 5 fois son poids d'anhydride acétique en refroidissant, le cas échéant, de façon à opérer l'acétylisation.

Procédé de préparation d'un nouveau produit réducteur, par Descamps, rep. par Garcon. — (Br. 320227. — 5 avril. — 12 août 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner l'acide sulfureux libre ou combiné avec la poudre de zinc saturant exactement par la chaux ou autre base et à filtrer ; le produit se dépose dans la liqueur filtrée.

Perfectionnements au traitement de substances au moyen du bioxyde de carbone naissant pour produire une réaction chimique, par Société The Smet Hurst and Ore Traitement Syndicate Ld., rep. par Duvinage. — (Br. 320240. — 7 avril. — 13 août 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à produire de l'acide carbonique à l'état naissant par combustion sous l'eau, en présence de la matière en solution ou en suspension dans le liquide.

Procédé pour décomposer les chlorures de carbone en chlore et autres chlorures de carbone, par Société anonyme d'Etudes électrochimiques, rep. par de Mestral, — (Br. 320269. — 8 avril. — 13 août 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à décomposer par l'arc électrique les chlorures de carbone qui se décomposent en chlore et autres chlorures de carbone.

Procédé pour la préparation du peroxyde de soude hydraté, par Bauer, rep. par Stutz. — (Br. 320321. — 10 avril. — 14 août 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger du peroxyde de sodium avec de la glace pilée ou de la neige.

Description. — *Exemple :* 100 parties de peroxyde sont ajoutées à 6 ou 8 fois son poids de glace pilée ou de neige.

Procédé pour la préparation de dérivés du groupe du naphtacène et de produits intermédiaires, par Société anonyme des produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 320527. — 10 avril. — 14 août 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter un mélange d'α-naphtol et d'anhydride ou d'acide phtalique avec l'acide sulfurique fumant ou concentré. Une molécule de naphtol entre en réaction avec une molécule d'anhydride ou d'acide. L'acide α-oxynaphtoylbenzoïque qui prend naissance, se transforme par action ultérieure de l'acide sulfurique en oxynaphtacènequinone.

1°) [phtalic anhydride (CO, O, CO) + α-naphtol (OH) = acide oxynaphtoylbenzoïque (CO, COOH, OH)]

2°) [acide oxynaphtoylbenzoïque (CO, COOH, OH) = oxynaphtacènequinone (CO, CO, OH)]

On chauffe jusqu'à 250° environ le mélange de naphtol et d'acide phtalique ou d'anhydride phtalique avec l'acide sulfurique. Si l'on chauffe à 300°, on obtient la dioxynaphtacènequinone qui est identique avec un dérivé diphtalidé (*Ber.*, t. XXXI, p. 1283). La fusion de l'oxynaphtacènequinone avec les alcalis donne la dioxynaphtacènequinone.

Description. — *Exemple :* On chauffe à 120-125° C. et pendant 2 heures, un mélange de 10 kilogrammes d'α-naphtol, 10 kilogrammes d'anhydride phtalique, 10 kilogrammes d'acide borique qui favorise la réaction et 60 kilogrammes d'acide sulfurique à 90 °/₀ de SO^4H^2 et on recueille l'acide après traitement par l'eau et filtration. 10 kilogrammes d'acide oxynaphtoylbenzoïque ainsi obtenus sont chauffés à 120-140° avec 50 kilogrammes d'acide sulfurique à 97 °/₀ et 10 kilogrammes d'acide borique, jusqu'à ce que la teinte soit bleu rougeâtre et n'augmente plus. On verse alors dans l'eau et on filtre pour recueillir le précipité.

Procédé pour un nouveau mode de fabrication de l'eau oxygénée donnant une eau industrielle et parfaitement pure, par DE LAVÈZE, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 320495. — 18 avril. — 19 août 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les bioxydes quels qu'ils soient, par des oxydes indifférents neutres, basiques ou acides.

Procédé pour la fabrication de cétones, par WENGHOFFER, rep. par NAUHARDT. — (Br. 320519. — 21 avril. — 19 août 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à introduire les sels organiques destinés à produire des cétones à l'état hydraté ou de dissolution dans les appareils de décomposition.

Procédé de nitration des corps extraits du pétrole ou des huiles minérales par distillation, par EDELEANU et FILITI. — (Br. 320618. — 23 avril. — 21 août 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à nitrer les résidus lourds extraits du pétrole ou des huiles minérales par distillation, caractérisé par ce fait que les produits, obtenus par distillation fractionnée du pétrole et au poids spécifique de 0,870 ou plus élevé, sont traités par un mélange d'acides sulfurique et nitrique.

Description. — *Exemple :* 10 kilogrammes du produit de la distillation du pétrole, de densité égale à 0,890, sont traités par 300 kilogrammes d'un mélange de 5 parties d'acide sulfurique et de 1 partie d'acide nitrique. Si les pétroles contiennent des résines, on traite avant nitration par 1 °/₀ d'acide sulfurique pour enlever ces résines.

Procédé de préparation des aldéhydes aromatiques sulfonés, par FABRIQUE DE PRODUITS CHIMIQUES, ci-devant SANDOZ, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 320621. — 23 avril. — 21 août 1902.)

Objet du brevet. — Procédé d'obtention des aldéhydes aromatiques sulfonés par oxydation des sulfos des carbures correspondants.

Description. — *Exemple :* 10 kilogrammes de toluène sont disulfonés par les procédés connus, le principal produit de la réaction est l'acide 1 : 2 : 4. On introduit l'acide ainsi obtenu dans un mélange de 50 kilogrammes de peroxyde de manganèse et de 500 kilogrammes d'acide sulfurique à 25 °/₀ d'acide fumant. On brasse 48 heures à 30-40° C., puis on verse sur la glace et l'on isole le produit d'oxydation.

Procédé de traitement du soufre pulvérulent pour le rendre mouillable, par CAMPAGNE, rep. par ARMENGAUD aîné. — (Br. 320627. — 24 avril. — 21 août 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger du soufre avec des produits résineux ou des alcalis seuls ou ensemble.

Description. — *Exemple :* On prend : soufre, 70 à 85 parties ; carbonate de soude, 10 à 20 parties : résine en poudre, 5 à 10 parties. On fait avec ce produit de la bouillie bordelaise *liquide*, en prenant du mélange 21 kilogrammes qu'on ajoute à 100 litres d'eau, et 1 kilogramme de sulfate de cuivre *solide* avec 66 kilogrammes du mélange et 33 kilogrammes de sulfate de cuivre pour 100 kilogrammes du mélange.

Perfectionnements dans la fabrication des cyanures alcalins, par DARLING et HARRISON, rep. par DE MESTRAL. — (Br. 320667. — 25 avril. — 22 août 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire agir sur le carbone, les corps alcalins à l'état de combinaison et on n'en ajoute sous forme métallique que pour convertir l'excès de carbone en cyanure.

Description. — On chauffe un mélange de carbone et d'azote et d'un composé alcalin, comme on l'a fait jusqu'ici. Quand tout le corps alcalin est transformé en cyanure, on introduit une quantité calculée de métal alcalin sous la masse de cyanure et l'on fait passer du gaz ammoniac à la température voulue pour produire du cyanure avec l'excès de carbone.

Procédé de fabrication de l'acide chlorhydrique, par SOCIÉTÉ DITE GÉNÉRAL CHEMICAL COMPANY, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 320771. — 29 avril. — 23 août 1902.)

Objet du brevet. — Procédé basé sur ce fait que si l'on chauffe un mélange de pyrosulfate de sodium et de chlorure de sodium, en présence de vapeur, il y a formation d'acide chlorhydrique.

$$Na^2SO^7 + 2\,NaCl + H^2O = 2\,Na^2SO^4 + 2\,HCl.$$

Sans vapeur d'eau, il n'y a pas formation d'acide chlorhydrique.

Produit nouveau remplaçant le celluloïd et son procédé de préparation et d'emploi, par TISSIER et MAGNIER. — (Br. 320931. — 7 mai. — 28 août 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner le celluloïd et la gélatine.

Description. — On trempe la gélatine dans de l'alcool à 60°, additionné de 5 à 10 °/₀ d'acide acétique cristallisable. La gélatine gonfle. On l'introduit alors dans l'alcool à 90°. On ajoute de la pâte de celluloïd 5 à 70 °/₀ du poids de la gélatine, on additionne d'un peu d'acétone. On peut opérer à air libre ou sous pression.

Procédé pour la préparation d'une matière plastique, par LUFT, rep. par DE MESTRAL. — (Br. 320991. — 7 mai. — 29 août 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer un mélange de phénol, d'aldéhyde formique et d'acide sulfurique.

Procédé de fabrication de nouvelles matières grasses bromées ou iodées ainsi que des éthers éthyliques et méthyliques bromés et iodés des acides gras, par MAJERT, rep. par CHASSEVENT. — (Br. 320993. — 7 mai. — 29 août 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter par les acides bromhydriques ou iodhydriques les graisses, huiles ou les éthers méthyliques des acides gras non saturés.

Blanc de zinc en pâte, à l'huile, pouvant remplacer la céruse et procédé pour sa fabrication, le même procédé étant applicable pour fabriquer d'autres couleurs à base d'oxydes métalliques, par PETIT, rep. par ASSI et GENÈS. — (Br. 321047. — 10 mai. — 30 août 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à malaxer l'oxyde de zinc avec de l'huile de lin oxydée et de l'eau.

Description. — *Exemple :* On met dans un malaxeur 100 kilogrammes d'oxyde de zinc en poudre et 18,500 kil. d'huile de lin oxydée, on malaxe 30 minutes environ. La masse est à peine plus épaisse que la « TEINTE ». On introduit 17 kilogrammes d'eau et on malaxe 30 minutes environ. La masse s'épaissit et l'on broie.

Procédé de transformation du cyanogène contenu dans les gaz de distillation des corps organiques en ferrocyanures solubles tout en évitant la formation de cyanures insolubles, par FELD, rep. par CASALONGA. — (Br. 321225. — 17 mai. — 5 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé caractérisé par ce fait que le mélange sur lequel doit agir le gaz cyanogène contient, en outre, des carbonates hydratés, oxydes ou sulfures alcalins, ou alcalino-terreux, magnésiens, aluminiques ou ammoniacaux, le fer étant à l'état d'oxyde ferreux.

Appareil propre à la fabrication de l'anhydride sulfurique, par FABRIQUE DE PRODUITS CHIMIQUES, de Tentelewa, rep. par THIRION. — (Br. 321275. — 20 mai. — 6 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de l'acide sulfurique par contact, caractérisé en ce que des tubes de réaction sont disposés dans la partie inférieure fermée d'une chambre qui les dépasse d'une grande hauteur et qui est munie d'un plateau-tamis au-dessous de l'ouverture pratiquée dans son toit pour l'entrée du mélange gazeux $SO^2 + O$; les dits tubes débouchant par leurs extrémités inférieures dans une chambre collectrice à communication réglable avec le réchauffement pour le dit mélange gazeux telles que, suivant les indications d'un thermomètre, pénétrant dans la zone des extrémités supérieures des tubes, on puisse faire passer dans le dit réchauffeur une plus grande partie de l'anhydride sulfurique qui sort des tubes de réaction.

Procédé de traitement des graines végétales et tourteaux en vue de l'obtention de la caséine et de l'acide lactique, par JEAN et BOUGARD, rep. par FREYDIER, DUBREUL et JANICOT. — (Br. 321374. — 24 mai. — 9 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à solubiliser les matières albuminoïdes, au moyen d'alcalis, puis à filtrer pour séparer les substances insolubles et à précipiter la caséine et recueillir la liqueur pour extraire l'acide lactique.

Production d'oxydes des métaux alcalins, par BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, rep. par BLÉTRY. — (Br. 321416. — 26 mai. — 10 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les peroxydes alcalins par le métal correspondant.

Description. — *Exemple :* Broyer, dans un moulin à boulets, 39 kilogrammes de peroxyde de sodium, 23 kilogrammes de sodium métallique et enflammer le mélange en le chauffant en un point. La réaction est très vive.

Perfectionnements à l'électrolyse des chlorures alcalins, par CUÉNOD et FOURNIER. — (Br. 321422. — 26 mai. — 10 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but d'éviter la formation des composés oxygénés du chlore et consistant en ce que, entre les liquides cathodique et anodique, on interpose une solution du sel à électrolyser maintenu dans une cellule ménagée dans une cloison poreuse et dont la différence des pressions respectives vis-à-vis de la pression du liquide anodique d'une part, et du liquide cathodique d'autre part, est maintenue dans un rapport tel, que le chlore du liquide anodique et la soude du liquide cathodique se diffusent dans la cellule intermédiaire, en proportions relatives équivalentes, permettant à ces produits de se recombiner intégralement, en reproduisant à nouveau l'électrolyte.

Préparation des nitrites, par réduction des nitrates, au moyen de métaux en poudre, par STURM. — (Br. 321498. — 21 mai. — 12 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger le nitrate avec du plomb en poudre, 2 molécules de nitrate pour 1 molécule de plomb et à chauffer à 350° C.

Emploi des métaux de la mine du tantale dans la fabrication de l'anhydride et de l'acide sulfurique, par BOUCHARD et LOYER. — (Br. 321513. — 21 avril. — 13 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à réduire les minerais du tantale, soit par des métaux alcalins, soit au four électrique, et à utiliser la mousse gris noirâtre obtenue pour la fabrication de l'acide sulfurique par contact.

Procédé pour obtenir du camphène exempt de chlore, par Chemische Aktiengesellschaft für anilin fabrikation, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 321746. — 4 juin. — 17 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer les chlorhydrate, bromhydrate, ou iodhydrate de camphène avec des bases aliphatiques, en particulier des bases secondaires ou des alkyléneimides cycliques.

Description. — Exemple : 100 parties de chlorhydrate de pinène sont chauffées à 210° C. avec 107 parties d'une solution aqueuse de méthylamine à 33 % et 400 parties d'alcool absolu pendant 8 heures. On peut prendre 52 parties de diméthylamine ou 100 parties de pipérazine. Le rendement est de 80 % environ de la théorie.

Procédé de préparation d'un composé de gaiacol, d'acide cinnamique et de tannin, par Nissl, rep. par Blouin. — (Br. 321767. — 6 juin. — 18 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter quantités équimoléculaires de gaiacol, d'acide tannique et d'acide cinnamique, par du penta ou de l'oxychlorure de phosphore en solution alcoolique, en refroidissant et en chauffant enfin.

Procédé pour la conservation des combinaisons argentifères, par Efrem, rep. par Baudart. — (Br. 321830. — 31 mai. — 20 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner les combinaisons argentifères d'un épaississant, de préférence de gélatine.

Procédé pour la production de camphène exempt de chlore, par Aktiengesellschaft für anilin fabrikation, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 321851. — 5 juin. — 20 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir l'ammoniaque alcoolique aqueuse ou à l'état gazeux sur le chlorhydrate de pinène à température élevée.

Description. — Exemple : 10 kilogrammes de chlorhydrate de pinène sont chauffés avec 8 kilogrammes d'ammoniaque (D = 0,910 à 115°), pendant 20 heures à 210-220° ; rendement, 90 %.

Procédé pour la production de camphène exempt de chlore, par Aktiengesellschaft für anilin fabrikation, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 321864. — 6 juin. — 20 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer, à une température élevée, le chlorhydrate de pinène, avec des savons alcalins.

Description. — Exemple : 10 kilogrammes de chlorhydrate, 10 kilogrammes de savon de potasse, 4 kilogrammes d'hydrate de soude, 5 kilogrammes d'eau sont chauffés ensemble pendant 24 heures, à 210-220° en autoclave.

Perfectionnements apportés et relatifs à la transformation du bicarbonate de soude en carbonate, par Hooker, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 322022. — 11 juin. — 25 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à comprimer le bicarbonate de soude en blocs et à chauffer à la température de 100° C.

Nouveaux dérivés de la saccharine avec les ammoniaques composées, par Gévaudan, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 322096. — 14 juin. — 26 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet la préparation de saccharine avec des ammoniaques composées, consistant à mélanger la saccharine à une molécule, avec une molécule d'amine en solution aqueuse,

Procédé de préparation rapide d'eau oxygénée, par Société Gouthière, Laurent et Cie, rep. par Baudart. — (Br. 322152. — 12 juin — 29 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner la solution acide du bioxyde employé de sels alcalins tels que le sulfate de sodium.

Procédé de traitement rapide et à froid de la boue sortant des laveurs à cyanures employés dans la fabrication du gaz d'éclairage, par Guillet, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 32270. — 16 juin. — 29 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à réaliser l'insolubilisation du cyanure en obtenant la disparition du sulfure d'ammonium, non par ébullition plus ou moins prolongée des boues, mais par addition à froid d'un acide fort, acide sulfurique, par exemple, afin d'obtenir, après filtration de la boue traitée, une solution de sulfate d'ammonium pure et propre à donner un sel bon pour la vente.

Procédé de préparation d'amidon soluble, par Blumen, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 322206. 18 juin. — 29 septembre 1902.)

Objet du brevet.— Procédé consistant à traiter l'amidon par des acides organiques volatils, tels que les acides acétique ou formique, à une température graduellement élevée à 115° C., pendant 5 à 6 heures. La proportion d'acide est de 1 % du poids de l'amidon.

Appareil producteur d'ozone, par Lavollay et Marie, rep. par Tailfer. — (Br. 322240. — 19 juin. — 30 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à placer dans de l'acide sulfurique à 1,16-1,18 de densité, deux électrodes, l'une en platine ou tout autre métal inoxydable, très petite, positive, et une électrode négative, constituée par du plomb ou tout autre corps conducteur inattaquable par l'acide sulfurique, à grande surface, et à faire passer un courant électrique de telle façon que la densité du courant au pôle positif oscille autour de 2 ampères par centimètre carré.

Procédé et appareil pour la fabrication simultanée de liquide blanchissant et de liquide d'alcali caustique, par voie électrolytique, par Sechert et Tempel, rep. par Nauhardt. — (Br. 322317. — 1er mai. — 2 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce qu'en employant des diaphragmes, on fait subir l'électrolyse à du chlorure alcalin et qu'on fait absorber le chlore devenu libre dans le compartiment aux anodes, partie par l'électrolyte lui-même, partie dans une ou plusieurs colonnes d'absorption, soit par l'électrolyte qui y est amené du compartiment aux anodes, soit par de l'eau, tandis que dans le compartiment aux cathodes, on obtient de l'alcali caustique.

Procédé pour la fabrication de celluloïd ininflammable, par Beau, rep. par Armengaud jeune. (Br 322457. — 24 juin. — 6 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner le celluloïd de chlorure de calcium.

Description. — Exemple : On prend 20 grammes de celluloïd, 180 grammes d'acétone, on ajoute une solution de chlorure de calcium dans l'alcool à 20 $^0/_0$, c'est-à-dire que 100 centimètres cubes représentent 20 grammes de chlorure de calcium, dans la proportion de 2 centimètres cubes pour 20 grammes de solution de celluloïd.

Procédé pour la fabrication de matières ressemblant à du celluloïd, à l'aide des chlorures de térébenthène, par Callembert, rep, par Thirion. — (Br. 322506. — 27 juin. — 7 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à remplacer le camphre ou ses succédanés par les chlorures de térébenthène.

Procédé pour la production d'oxalates au moyen de formiates, par Société dite Electro Chemische Werke G. M B. H., rep. par Brandon. — (Br. 322534. — 20 juin. — 8 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer à 360-410° C. un mélange d'oxalate et de formiate.

Procédé perfectionné de fabrication de la galalith, produit ressemblant à la corne, à l'écaille, etc., et retiré des paranucléoprotéides ou des épidermoses, par Compagnie française de la Galalith, rep. par Brandon. — (Br. 322554. — 27 juin. — 8 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Modification au brevet Spittler (292705), consistant dans l'addition à la galalith, d'une solution alcaline d'épidermose par les crins, etc.

Préparation d'un produit constituant un absorbant minéral perfectionné et son procédé de fabrication, par Launders, rep. par Fayollet. — (Br. 322366. — 28 juin. — 8 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer une matière absorbante avec l'argile carbonatée que l'on trouve sur les bords sablonneux de la côte nord, dans le voisinage du lac Albert, dans l'Australie du Sud.

Description. — Cette argile est pulvérisée, lavée, chauffée à une température élevée pendant une heure et demie avec de la soude caustique ; puis on lave avec de l'acide sulfurique faible, puis, quand elle est froide, on lave de nouveau et sèche le produit.

Procédé d'extraction de l'oxygène atmosphérique par l'air liquide, par Claude, rep. par Fayollet. — (Br. 322702. — 2 juillet. — 11 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé d'évaporation de l'air liquide et de condensation simultanée d'air gazeux en quantité correspondante, consistant à immerger dans cet air liquide, un serpentin ou appareil analogue, traversé au sortir de l'échangeur de température employé, par un courant d'air à une pression voisine de la pression atmosphérique et à créer la différence de température nécessaire à l'échange de chaleur en maintenant un vide suffisant au-dessus de l'air liquide qui s'évapore ; la différence entre ce qui s'évapore et ce qui se liquéfie étant comblée à l'aide d'un appoint d'air liquide emprunté à une source auxiliaire.

Appareil pour la fabrication de l'acide sulfurique anhydre, par Daub, rep. par Sturm. — (Br. 322834. 10 juillet. — 16 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Appareil caractérisé par la disposition alternante, l'une au-dessus de l'autre, de chambres de chauffe et de contact et dont les chambres de contact sont remplies de caisses contenant de l'amiante platinée, tandis que les chambres de chauffe, qui livrent passage au mélange gazeux par des tubulures verticales, reçoivent des tuyaux latéraux, de l'air chaud venant du foyer. Le nettoyage des chambres de chauffe est produit après le chauffage de l'appareil par un courant d'air frais introduit par les tuyaux verticaux.

Procédé pour la fabrication d'acide phénylglycine o-carbonique, cert. d'add. au brevet pris le 15 décembre 1900, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 306302. — 12 juillet. — 20 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer en solution aqueuse, un mélange de sels alcalins de l'acide orthochlorobenzoïque et de glycocolle, en présence de carbonates alcalins.

Procédé pour la fabrication d'un sulfonate d'ichthyol composé ou de sulfo-ichthoylate d'ammonium, par Mac Laughlin, rep. par Blétry. — (Br. 323021. — 15 juillet. — 25 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre à la distillation les asphaltes sulfureux, puis à traiter les hydrocarbures sulfurés obtenus par de l'acide sulfurique concentré. Après réaction, le produit se sépare en deux couches, l'une claire, et l'autre lourde, noirâtre. Cette dernière est traitée par l'ammoniaque. On obtient un sulfo-ichthyolate d'ammoniaque qu'on lave au pétrole puis à l'alcool méthylique.

Procédé de fabrication d'une préparation de dioxynaphtylméthane soluble dans l'eau, par Société Septoforma, G.M.B.H., rep. par Nauhardt.— (Br. 323230.— 26 juillet.— 31 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer du naphtol et de l'aldéhyde formique en présence de savon.

Description. — Exemple : 5 grammes de naphtol, 10 d'aldéhyde formique à 40 %, solution alcoolique de savon contenant 1 partie de savon pour 1,5 p. d'alcool sont chauffés ensemble.

Perfectionnements à la fabrication de l'acide sulfurique par les chambres de plomb, par Stinville, rep. par Blétry. — (Br. 323252. — 11 juillet. — 5 novembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour objet d'augmenter la quantité d'acide fabriquée dans un système de chambres de plomb donné, tout en diminuant considérablement la quantité de vapeur d'eau injectée pour la réaction, tandis qu'on élimine les calories dégagés par les réactions et consistant en ce qu'une circulation d'acide refroidi et dilué est établie dans le système des cuvettes des chambres de plomb, dans le but de faire servir la surface de ces cuvettes jusqu'ici inutilisées, aux échanges de chaleur.

Appareil de dénitration, par Evers. — (Br. 323397. — 1er août. — 7 novembre 1902.)

Objet du brevet. — Appareil à dénitrer les acides dans la fabrication de l'acide sulfurique, à condenser et à refouler les gaz acides, dans lequel on ne place pas simplement la matière de remplissage dans les tours, mais on y dispose des mélangeurs. Les tours sont divisées en chambres superposées, d'une hauteur convenable, dans lesquelles l'élément de remplissage employé jusqu'ici est remplacé par des appareils centrifuges, au moyen desquels on obtient un mélange intime de gaz et de l'acide mixte avec les gaz. Ces appareils sont actionnés, soit par les gaz en circulation, soit par les liquides sous pression, en sorte que les gaz et respectivement les liquides et les gaz à mélanger sont soumis à une action centrifuge constante.

Procédé pour la récupération de certains acides organiques, par Blachier et Mayet. — (Br. 323437. — 12 mai — 10 novembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but de retirer les acides organiques contenus dans le raisin avant sa maturité et consistant à traiter le jus de raisin par de la potasse ou de la chaux.

Procédé de préparation de solutions de viscose, par Société Vereinigte Kunstseide Fabriken Akt. G., rep. par Gudman. — (Br. 323473. — 4 août. — 11 novembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à dissoudre la viscose dans une solution de soude et à chauffer à 60-80° C., en vue d'assurer une conservation durable et un précipité incolore de cellulose hydratée par des moyens appropriés.

Description. — La viscose provenant de 100 grammes de cellulose est dissoute dans environ 1800 parties en poids d'une lessive de soude à 1,22. On chauffe à environ 60° à 80° C. en remuant continuellement. La conservation de la solution limpide et claire s'obtient très bien en employant un poids d'alcali caustique égal à trois fois celui de la cellulose. En éliminant l'excès d'alcali, on opère la précipitation de la viscose.

Procédé de fabrication de pellicules et de films de cellulose incolores, par Société Vereinigte Kunstseide Fabriken A. G., rep. par Gudman. — (Br. 323474. — 4 août. — 11 novembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à employer comme agent de coagulation de la solution de viscose, de l'acide sulfurique, puis à laver dans des solutions de sulfures pour dissoudre le soufre précipité qui donne une teinte jaune au produit.

Procédé pour obtenir des solutions d'alcali, cellulose hydratée, stables et précipitables pour l'emploi industriel (1), par Société Vereinigte Kunstseide Fabriken, rep. par Gudman. — (Br. 323475. — 4 août. — 11 novembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à dissoudre la cellulose hydratée dans une solution de potasse ou de soude de 8 à 9 %.

Description. — Exemple : On met 10 parties de coton dans 100 parties d'acide sulfurique à 1,55, en remuant de manière à obtenir une distribution homogène, puis on verse lentement dans beaucoup d'eau. La cellulose hydratée est séparée, lavée à fond, puis exprimée sommairement. On la dissout ensuite dans 100 parties de soude caustique à 1,120 de densité. On peut précipiter cette cellulose par un acide.

MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION

Fabrication d'une masse semblable à du marbre, par Société dite Immobilien und Hypotheken Bank G. M. B. H., rep. par Blétry. — (Br. 313156. — 31 juillet. — 21 novembre 1901).

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire une masse avec du ciment et de l'eau et de la matière colorante, à étaler la pâte obtenue sur une plaque unie, faire sécher, provoquer des fissures en frappant avec un ciseau, puis répandre du mélange, faire sécher, et si l'on veut obtenir un marbre multicolore, recommencer l'opération, etc.

Nouveau liège aggloméré, par Société Bessières et Doisy, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 313241. — 5 août. — 26 novembre 1901).

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire un liège aggloméré avec un mélange de liège pulvérisé de pâte de bois de gélatine et de formaldéhyde.

Description. — Exemple : Liège broyé, 10 parties de pâte de bois 85,5, parties alun 1,5, gélatine 1,5-formaldéhyde 1,5.

(1) Brevet publié le 6 mars 1903

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

A. — BREVETS ALLEMANDS ACCORDÉS PAR L'OFFICE DE BERLIN

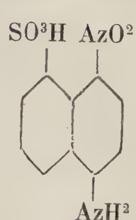
Analysés par M. Wahl.

1. — PRODUITS INTERMÉDIAIRES

Préparation de l'acide α_1-nitro-α_2-naphtylamine-α_4-sulfonique, par les Farbenfabriken Bayer et Cie. — (D. R. P. 133951. — 15 avril 1899.)

Cet acide s'obtient par nitration de l'acide $\alpha_1\alpha_3$-naphtylaminemonosulfonique en solution sulfurique concentrée. Il est presque insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau chaude. Son diazoïque est peu soluble. L'acide lui-même teint la laine en jaune.

La constitution :



est démontrée par ce fait que la réduction la transforme en une naphtylènediaminesulfonique identique à celle obtenue par la réduction des azoïques résultant de l'acide α_1-naphtylamine-α_4-sulfonique.

Cet acide doit être employé à la préparation des azoïques.

Préparation d'acide 5-amidoacétylanthranilique, par F.-A. Pertsch, à Avully. — (D. R. P. 133679. — 31 octobre 1900.)

Cet acide qui doit trouver un emploi dans la fabrication d'azoïques se prépare en partant de l'acide 5-nitro-2-anthranilique que l'on acétyle et réduit ensuite.

Préparation de tétralkyldiamidobenzydrols, par F. Escherich et Martin Mœst, à Munich. — (D. R. P. 133896. — 17 février 1901.)

Le procédé repose sur l'oxydation des tétralkyldiamidodiphénylméthanes par le courant électrique en solution neutre, alcaline ou acide.

Exemple. — 20 grammes de tétraméthyldiamidodiphénylméthane sont dissous dans 100 centimètres cubes d'acide à 10 %, d'H^2SO^4 comme électrodes on emploie à l'anode une toile de platine et à la cathode une toile de nickel. L'intensité du courant étant 2 ampères par décimètre carré, la température étant 20° et le voltage de 3 à 4 volts. Quand la réaction est terminée, on précipite par les alcalis, essore et lave.

Préparation d'acide phtalylhydroxamique libre, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (D. R. P. 135836. — 24 janvier 1902.)

On sait que l'anhydride phtalique se condense avec l'hydroxylamine en solution alcoolique pour donner de la phtalylhydroxylamine. D'après le brevet 130680, on obtient la phtalylhydroxylamine en opérant la condensation en solution aqueuse et, si l'on se trouve en liqueur alcaline avec du carbonate de sodium, on aura le sel sodique de l'acide phtalylhydroxamique. Les auteurs ont trouvé, contrairement à cette assertion, qu'en condensant l'anhydride phtalique avec une solution aqueuse d'hydroxylamine ou de carbonate d'hydroxylamine, on obtient l'acide phtalylhydroxylamique libre.

Cet acide doit servir à préparer l'acide anthranilique.

Préparation d'acide dimétaamido-p-chlorobenzylsulfonique, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 144988. — 19 novembre 1901.)

On obtient l'acide dimétaamido-p-chlorobenzylsulfonique en nitrant l'acide p-chlorobenzylsulfonique en solution sulfurique, puis réduisant l'acide dinitré ainsi formé. Le nouvel acide a la constitution suivante :

Cl
AzH² — [benzène] — AzH²
CH² — SO³H

Préparation d'acide anthranilique, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning. — (D. R. P. 136788, du 4 janvier 1902.)

On obtient l'acide anthranilique en chauffant à l'ébullition l'acide phtalylhydroxylamique avec plus de 1 molécule et moins de 2 molécules d'alcali caustique ou carbonaté.

2. — DI ET TRIPHÉNYLMÉTHANE

Préparation de colorants du groupe de la phtaléine, solides au savon, par FABRIQUE BALOISE DE PRODUITS CHIMIQUES. — (D. R. P. 132066. — 23 juin 1901.)

Ces colorants s'obtiennent en condensant les acides diméthyl ou diéthylamidooxybenzoylbenzoïques ou mieux leurs éthers avec l'o-amidoparacrésol (CH^3. AzH^2. OH = 1,2,4) en milieu sulfurique et en présence de sulfate acide de méthyle à la température du bain-marie.

Préparation d'auramines alcoylées, par les FARBWERKE MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Hœchst. — (D. R. P. 136616, du 27 novembre 1901.)

Le procédé consiste à soumettre la base de l'auramine, c'est-à-dire la tétralkyl-p-diamidobenzophénoncimide à l'action des éthers chlorés ou bromés en présence d'agents capables de se combiner à l'acide qui prend naissance.

3. — ACRIDINES

Procédé de préparation de colorants de la série de l'acridine, par Léopold CASSELLA et Cie. — (D. R. P. 132116. — 12 octobre 1901 ; addition au brevet 131365. — 5 juillet 1901.)

On condense le jaune d'acridine ou ses leucodérivés avec les amines aromatiques et la formaldéhyde; comme amines on emploie l'aniline, les toluidines, les xylidines, etc.

Préparation de colorants de la série de l'acridine, par Léopold CASSELLA et Cie. — (D. R. P. 135771. — 7 septembre 1901.)

On arrive à des colorants très intenses et très solides allant du jaune à l'orangé en condensant la diamidoacridine ou ses homologues, les leucodérivés correspondants avec l'aldéhyde formique sous pression.

Préparation de colorants acridiniques, par la SOCIÉTÉ POUR L'INDUSTRIE CHIMIQUE DE BALE. — (D. R. P. 136617. — 13 mars 1902.)

Le procédé consiste à condenser 1 molécule d'une métadiamine avec 1 molécule d'aldéhyde formique en solution neutre et à chauffer ce produit avec des acides minéraux étendus sous pression ou non.

Préparation de colorants de la série de l'acridine, par les FARBWERKE MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Hœchst. — (D. R. P. 136729. — 5 mars 1902 ; addition au brevet 133788, du 6 octobre 1901.)

Dans le brevet principal on a décrit une méthode de préparation des acridines en faisant agir l'acide monochloracétique sur le tétraamidoditolylméthane ou sur le jaune d'acridine. Dans le présent brevet on remplace l'acide monochloracétique par ses éthers.

4. — COLORANTS AZOÏQUES

a) Monoazoïques.

Préparation de colorants monoazoïques pour coton, par les FARBWERKE MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Hœchst. — (D. R. P. 136614. — 31 janvier 1901.)

Ces colorants de grande valeur s'obtiennent en combinant l'acide 2,5,7-amidonaphtolsulfonique (acide J) avec l'isosulfocyanate de phényle ou ses homologues et faisant réagir sur ce composé 1 molécule d'un diazoïque. Ces colorants se distinguent par leur grande affinité pour les fibres végétales par leur nuance claire et leur grande solidité.

Préparation de colorants azoïques substantifs, par les FARBENFABRIKEN BAYER et Cie. — (D. R. P. 135167. — 15 juin 1900 ; addition au brevet 122904. — 16 novembre 1899.)

La modification au brevet principal consiste dans l'emploi d'urées ou de thiourées substituées non symétriques à la place des dérivés symétriques. Les azoïques qui en dérivent teignent les fibres végétales directement.

Préparation d'un monoazoïque destiné à la fabrication des laques, par la BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK. — (D. R. P. 135842. — 10 novembre 1901 ; addition au brevet 132968. — 10 septembre 1901.)

On combine la 4-chloraniline 5 ou 6 sulfonique diazotée avec le β-naphtol. Le colorant est employé à la préparation de laques rouges solides.

Préparation d'un monoazoïque dérivé de l'acide picramique, par KALLE et Cie. — (D. R. P. 131527. — 11 avril 1900.)

On obtient un monoazoïque pour laine en combinant l'acide diazopicramique avec l'acide 1,6-dioxynaphtaline-3-sulfonique. Le colorant teint la laine sur bain acide en violet qui devient noir foncé quand on le traite par les sels de chrome : fluorure, bichromate et qui est alors très résistant au lavage et au foulon.

Préparation d'un colorant monoazoïque rouge spécialement destiné à la fabrication des laques, par la BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK. — (D. R. P. 132968. — 10 septembre 1901.)

On combine la diazoïque dérivée de l'acide 4-chloro-3-nitroaniline-6-sulfo avec le β naphtol. Le colorant obtenu est caractérisé par sa nuance vive et l'insolubilité de ses sels dans l'eau ; aussi est-il destiné à la préparation des laques.

Préparation d'un colorant monoazoïque rouge destiné à la fabrication des laques, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 134345. — 12 novembre 1901.)

Le dérivé diazoïque de l'acide amido-naphtylméthanesulfonique de la constitution :

$CH^2 — SO^3H$; — AzH^2

se combine avec le β-naphtol en donnant un monoazoïque rouge qui, même sous forme de sels alcalins, est presque insoluble dans l'eau. Cette insolubilité est encore accrue dans ses sels de baryum, de chaux, d'alumine, de plomb, et comme de plus ces produits sont solides aux acides et à la lumière, ils conviennent très bien pour la préparation des laques.

Préparation de monoazoïques pour laine, par l'Aktiengesellschaft für Anilin Fabrikation, à Berlin. — (D. R. P. 135016. — 7 août 1901.)

On obtient des colorants pour laine d'une grande solidité en combinant les dérivés diazoïques de certains nitroorthoamidophénols avec les métaamidoalkylsulfamides de la constitution suivante :

X ; — AzH^2 ; $AzH — SO^2 — R$

et dans lesquels la position para par rapport au groupe sulfamide est occupée. Ces colorants fournissent, avec l'adjonction de mordants de chrome, des nuances allant du rouge jaunâtre au violet.

Préparation de monoazoïques pour laine, alkylés, par Léopold Cassella. — (D. R. P. 135015, du 19 juillet 1901.)

Dans le brevet 114810, on obtient un colorant monoazoïque résultant de la combinaison de la p-nitrochloraniline diazotée avec l'acide péridioxynaphtalinedisulfonique-3,6 (acide chromotropique). En réduisant dans ce colorant le groupe nitré et alcoylant le groupement amidé ainsi formé, on obtient un monoazoïque de la formule

Cl ; AzHR — ⟨ ⟩ — Az = Az — ; OH OH ; SO^3H — ; — SO^3H

Il se distingue par sa solidité à la lumière, aux alcalis et son grand pouvoir égalisant.

b) Disazoïques et polyazoïques.

Préparation d'un disazoïque secondaire, par l'Aktiengesellschaft für Anilin Fabrikation. — (D. R. P. 131364. — 2 juin 1991.)

Ce colorant s'obtient en combinant l'éther phénolique, chloronitroamidé avec l'acide 1-naphtylamine 6 ou 7-sulfonique, diazotant à nouveau l'amidoazoïque formé et le combinant à l'acide 2-napthol-6-sulfonique. Enfin, le groupe nitré est réduit par les réducteurs alcalins.

Cl ; AzO^2 — ; — AzH^2 ; OCH^3

Le colorant teint le coton non mordancé en nuances gris roux qui, par diazotation et combinaison sur fibre avec le β-naphtol, deviennent bleu indigo, légèrement rougeâtre.

Préparation de colorants disazoïques substantifs dérivés des acides p-p-diamidodiphénylurédisulfonique, par les Farbenfabriken Bayer et Cie. — (D. R. P. 131513. — 10 mars 1901 ; addition au brevet 129388. — 6 janvier 1901.)

Dans le brevet principal on a indiqué la préparation de colorants disazoïques en combinant le tétrazoïque de l'acide p-p-diamidodiphénylurédisulfonique avec l'amidonaphtol ou ses acides sulfoniques ou ses dérivés alkylés. On arrive à ces mêmes colorants en traitant les colorants monoazoïques de la forme :

AzH^2 — ⟨ ⟩ — Az = Az — R ; SO^3H

dans lesquels R désigne soit l'amidonaphtol-2,8 ou ses dérivés sulfonés par le phosgène.

Préparation de colorants substantifs au moyen de l'acide β-amidonaphtolsulfonique, par les Farbenfabriken Bayer et Cie. — (D. R. P. 132511. — 13 mai 1900.)

On obtient ces colorants azoïques en faisant agir le phosgène sur les monoazoïques résultant de la combinaison de 1 molécule d'un diazoïque avec 1 molécule d'un acide β-amidonaphtolsulfonique qui ne possède pas son groupe amidé en ortho ou en méta par rapport à l'hydroxyle. Sa combinaison se fait en solution alcaline.

Préparation de colorants azoïques dérivés des guanidines, par les Farbenfabriken vorm. Bayer et Cie. — (D. R. P. 132537. — 12 août 1900.)

Les guanidines hydroxylées décrites dans les brevets 129417 et 129418 sont combinées avec 1, 2 ou 3 molécules d'un même diazoïque ou de diazoïques différents ou encore avec une quantité équivalente d'un tétrazoïque.

Préparation de disazoïques primaires pour laine dérivés de l'acide 1,8-amidonaphtol-4-monosulfonique, par l'Aktiengesellschaft für Anilin Fabrikation. — (D. R. P. 135014. — 16 juin 1901.)

On combine l'acide 1,8-amidonaphtol-4-sulfonique en solution acide avec l'α-diazonaphtaline, puis on fait agir sur ce monoazoïque, en solution alcaline, le diazoïque de l'acide p-chloroorthoamidophénolsulfonique. Cet acide s'obtient en faisant réagir les sulfites ou les bisulfites sur le p-chloronitrophénol.

Le colorant qui possède la constitution schématique :

OH AzH²

Acide parachloro–o-amidophénolsulfonique —[naphtalène]— Az = Az — naphtylamine

SO³H

teint la laine en bain acide en bleu noir très solide au lavage, après un passage en chrome la nuance devient plus corsée et la solidité est considérablement augmentée.

Préparation de colorants azoïques directs au moyen des acides β-amidonaphtolsulfoniques, par les Farbenfabriken Bayer. — (D. R. P. 133466. — 22 mai 1900 ; addition au brevet 132511 (voir plus haut.)

Dans le brevet principal (voir plus haut) on combinait certains colorants monoazoïques avec le phosgène. On peut remplacer celui-ci par du sulfure de carbone et le faire réagir sur le monoazoïque résultant de la combinaison de 1 molécule d'un diazoïque sur un acide β-amidonaphtolsulfonique ne renfermant son groupe AzH^2 ni en ortho ni en para du groupe OH.

Préparation de colorants substantifs trisazoïques allant du vert au bleu vert, par Kalle et Cie. — (D. R. P. 133714. — 8 décembre 1899.)

On obtient ces colorants en combinant les diazoïques des acides p-nitraniline-o-sulfonique ou p-nitraniline-o-carbonique avec l'acide amidonaphtoldisulfonique K. (1,8,4,6), puis combinant l'orthoamidoazoïque ainsi obtenu, d'une part, avec les tétrazoïques des paradiamines habituelles, en présence d'acide ou d'alcali, et d'autre part, soit avec l'acide salicylique, le phénol ou l'acide oxytoluique.

Ces colorants répondent au type général

p-diamine ⟨ Acide K — acide α-paranitranilinesulfo. / Acide salicylique.

Préparation de colorants polyazoïques substantifs, par Kalle et Cie. — (D. R. P. 134574. — 6 octobre 1901.)

On arrive à des colorants bruns substantifs en combinant en solution alcaline un acide diazonaphtolsulfonique avec la résorcine, puis combinant ce colorant monoazoïque au produit intermédiaire résultant de la combinaison d'une tétrazodiamine sur l'acide salicylique. On n'obtient des colorants de valeur qu'en opérant la combinaison de l'acide diazonaphtolsulfo avec la résorcine en solution alcaline. Ce sont des bruns très solides.

Préparation de dérivés amidoazoïques mixtes, par Aktiengesellschaft für Anilin Fabrikation. — (D. R. P. 131860. — 3 mai 1899.)

Ces produits s'obtiennent en combinant les diazo ou les tétrazoïques avec les acides méthyl-ω-sulfoniques de la formule générale

$$R — AzH — CH^2 — SO^3H,$$

puis en remplaçant le groupe CH^2SO^3H par de l'hydrogène en les soumettant à l'action des alcalis caustiques ou carbonatés.

On sait que ces acides méthyl-ω-sulfoniques s'obtiennent en faisant agir sur les amines primaires l'aldéhyde formique et les bisulfites ou l'acide sulfureux, ou encore par l'action de ces derniers réactifs sur les anhydrobases.

Préparation d'un disazoïque secondaire dérivé de l'éther du p-chloracétamidophénol, par l'Aktiengesellschaft für Anilin Fabrikation, de Berlin. — (D. R. P. 131963. — 29 juin 1901.)

Le chloracétamidophénol dont il est question possède la formule :

Cl

AzH^2 —[benzène]— $AzH.C^2H^3O$

OCH^3

On le combine à l'acide 1-naphtylamine 6 ou 7-monosulfonique et l'amidoazoïque ainsi formé est diazoté à nouveau et combiné à l'acide 2-naphtol-6-monosulfonique ; finalement on saponifie le groupe acétylé. Le colorant teint le coton non mordancé en violet gris, on peut diazoter sur fibre et combiner ensuite au β-naphtol, ce qui donne une teinte indigo très solide.

Préparation de colorants trisazoïques, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning. — (D. R. P. 131986. — 10 avril 1898.)

Les colorants de la forme

p-phénylènediamine < Acide α-naphtylaminesulfo (1,7 ou 1,6) / Acide amidonaphtolsulfonique G.

traités par 1 molécule d'acide nitreux donnent un monoazoïque qui, copulé avec 1 molécule d'une métadiamine, donne des colorants noir foncé pour coton. Pendant la diazotation, il est probable que c'est le groupe amidé en β, de l'acide amidonaphtolsulfo G. qui est diazoté et non celui de l'acide α-naphtylaminesulfonique qui est plus difficilement attaqué.

Préparation de colorants trisazoïques noirs pour coton, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning. — (D. R. P. 131987. — 7 juillet 1900 ; addition au brevet 131986 (précédent), du 20 avril 1898.)

Ces colorants possèdent la formule générale

p-diamine < Az = Az — Acide de Clève / Az = Az — Acide métadiamine

On les obtient ces produits en combinant d'abord l'acide G avec 1 molécule d'une métadiamine en solution alcaline, puis cette chrysoïdine est combinée à 1 molécule de p-diazobenzène azo-α-naphtylaminesulfonique 1,6 ou 1,7.

Préparation de colorants substantifs, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 134029, du 3 novembre 1900.)

Ces colorants s'obtiennent en combinant l'acide 2-phénylamido-5-naphtol-7-sulfonique avec 1 molécule de tétrazodiamidine et 1 molécule d'acide 1,8-amidonaphtol 4 ou 5-sulfonique. Cet acide phénylamidonaphtolsulfonique se comporte donc de la même manière que le dérivé non phénylé, c'est-à-dire l'acide J. Cependant les nuances sont plus bleues et plus claires. Par exemple, les colorants répondant à la formule schématique

Dianisidine < Acide J-phénylé. / Acide 1,8 amidonaphtol 4 ou 5 sulfonique

sont très solides à la lumière et aux acides.

Préparation de disazoïques bruns pour mordants dérivés de la m-phénylènediamine, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 137594. — 7 novembre 1901.)

On combine l'acide m-amidobenzolazosalicylique avec l'acide 1,4-naphtolsulfonique ou 1,5,6-naphtoldisulfonique ou l'acide 2-amido-8-naphtol-6-sulfonique. Les colorants ainsi préparés possèdent donc la constitution suivante :

$Az = Az — C^6H^3.OH.COOH$ (sur le noyau benzénique) — $Az = Az — X$.

4. — ANTHRACÈNE

Préparation de colorants bleu vert du groupe de l'anthracène, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 131528. — 27 février 1901.)

Quand on fait réagir les amines aromatiques sur les dérivés halogénés des amidoanthraquinones ou des méthylanthraquinones, il se produit des réactions secondaires. On les évite en opérant en présence d'acétates ou de carbonates alcalins.

Préparation d'un colorant jaune dérivé de l'anthracène, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R P. 136015. -- 3 décembre 1901.)

Le procédé consiste à chauffer la β-amidoanthraquinone avec du chlorure d'aluminium à 250-280°, puis à enlever le chlorure par l'eau bouillante légèrement chlorhydrique.

Préparation de composés colorants dérivés des halogénoxyméthylanthraquinones, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 131405. — 18 avril 1901.)

Dans le brevet 131402 on a décrit une bromoamidométhylanthraquinone obtenue dans l'action du brome sur la monoamido-β-méthylanthraquinone. En traitant ce dérivé amidé en solution sulfurique par le nitrite de potasse au bain-marie on remplace le groupe amidé par OH. Enfin le produit bromohydroxylé est condensé avec les amines aromatiques ; on obtient une matière colorante dont l'acide sulfonique teint la laine en nuances violettes dépassant en beauté toutes celles obtenues jusqu'ici avec les colorants anthracéniques.

Préparation de colorants violets dérivés de la β-méthylanthraquinone, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 132817. — 20 avril 1901.)

Les matières colorantes obtenues d'après le brevet précédent sont transformées en acides sulfoniques solubles.

Préparation de dérivés α-chlorés ou bromés de l'anthraquinone, par les FARBENFABRIKEN BAYER et Cie. — (D. R. P. 131538. — 18 août 1900.)

En traitant les α-diazoanthraquinones :

Az = AzX

par les acides chlorhydrique ou bromhydrique en présence ou non de sels d'oxydule de cuivre on obtient des dérivés chlorés ou bromés exclusivement en α.

Ces composés, traités par les amines aromatiques primaires, échangent leur atome d'halogène contre le reste alphylamidé. On obtient aussi les mêmes produits que ceux préparés au moyen des nitroanthraquinones.

Préparation de dérivés azotés de l'anthracène, par les FARBENFABRIKEN BAYER et Cie. — (D. R. P. 131724. — 1er mai 1900; addition à 107730. — 21 octobre 1898.)

Condensation du produit soluble obtenu dans le brevet 107730 avec les amines aromatiques et sulfonation du colorant ainsi obtenu.

Préparation de colorants acides bleus ou verts dérivés de l'anthracène, par la BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK. — (D. R. P. 131873. — 28 juin 1900.)

Le procédé consiste à nitrer la méthylanthraquinone, à réduire ou à condenser le produit nitré avec des amines aromatiques pour en faire des dérivés alphylamidés. Ces produits sont ensuite traités par l'acide sulfurique, soit d'abord par les halogènes et par l'acide sulfurique ensuite. Les dérivés halogénés sont finalement condensés à nouveau avec les amines aromatiques et sulfonées s'il y a lieu.

Préparation de colorants bleus substantifs dérivés de l'anthracène, par la BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK. — (D. R. P. 135407. — 24 octobre 1901; addition au brevet 129845. — 6 février 1901.)

Le colorant bleu préparé d'après le brevet 129845 au moyen de la β-amidoanthraquinone n'est pas un produit unique, mais un mélange de deux colorants que l'on peut arriver à séparer en les traitant par l'hydrosulfite de soude en présence d'alcali ou par d'autres réducteurs alcalins. Les combinaisons avec l'hydrosulfite sont ensuite séparés par suite de la différence de solubilité des sels de sodium des deux colorants.

Préparation de colorants bleus substantifs dérivés de l'anthracène, par la BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK. — (D. R. P. 135408. — 24 octobre 1901; addition au brevet 129845. — 6 février 1901.)

Dans le brevet principal 129845 on a montré que la fusion de la β-amidoanthraquinone, de ses dérivés sulfoniques ou ses produits de réduction avec les alcalis, fournit une matière colorante bleue. Le brevet 135407 (précédent) fait connaître que le produit ainsi obtenu n'est pas unique mais formé de deux matières colorantes A et B. Ces deux substances ne se forment pas toujours en quantités égales et l'on a trouvé, qu'en modifiant les conditions de l'opération, il est possible d'arriver à préparer l'un ou l'autre.

Pour préparer A, par exemple, on opérera la fusion en présence d'agents oxydants. Pour préparer B on maintiendra la température plus basse (140-150°) et on ajoutera un réducteur.

Préparation d'acides tétraamidoanthraquinonesulfoniques, par MEISTER, LUCIUS et BRÜNING. — (D. R. P. 135409. — 31 octobre 1901.)

Le procédé consiste à traiter les dérivés hydroxylaminés dérivés des dinitrodiamidoanthraquinones par les sulfites alcalins.

Il se passe la réaction bien connue de la réduction et de l'introduction du groupe sulfonique dans la molécule.

Préparation de 1,4-diamidoanthraquinone, par les FARBENFABRIKEN BAYER. — (D. R. P. 135561. 5 juillet 1900.)

La nitroamidoanthraquinone-1,4 :

AzO^2 ; AzH^2

traitée par les réducteurs donne la 1,4-diamidoanthraquinone qui est un produit intermédiaire très important. Elle se distingue des diamidoanthraquinones connues jusqu'ici en ce qu'elle possède une nuance beaucoup plus bleue. Ainsi son acide sulfonique teint la laine en belles nuances violettes tandis que les autres diamidoanthraquinones teignent en rouge.

Procédé pour remplacer un ou deux groupes sulfoniques de l'acide anthraquinone-2,6-sulfo par les groupes amidés, par les FARBENFABRIKEN BAYER. — (D. R. P. 135634. — 8 octobre 1901.)

Le remplacement des groupes SO^3H par AzH^2 se fait bien en chauffant avec de l'ammoniaque sous pression à haute température.

Préparation d'acides alphylidoanthraquinonesulfoniques, par les FARBENFABRIKEN BAYER. — (D. R. P. 137078. — 19 septembre 1901; addition à 86539. — 14 octobre 1894.)

Dans le brevet 86539 on a revendiqué la condensation de l'acide purpurinesulfonique avec les amines aromatiques. On empêche le départ du groupe sulfonique en opérant la condensation à basse température vers 120°.

Préparation de colorants anthracéniques solubles dans l'eau, par la BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK. — (D. R. P. 137566. — 27 décembre 1900.)

Au lieu de condenser les nitroanthraquinones avec les amines aromatiques, on les condense avec les acides sulfoniques de ces amines à la température de 100° sous pression.

On arrive ainsi à des colorants solubles.

Préparation de colorants dérivés de l'anthracène, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 136097. — 8 juillet 1900 ; addition au brevet 109261, du 18 octobre 1898.)

Dans les brevets 120898 et 121528 (1) on a décrit des colorants résultant de la condensation des amines aromatiques avec les dérivés chlorés ou bromés des diamidoanthraquinones. Il n'est pas nécessaire d'isoler les dérivés chlorés ou tétrabromés des diamidoanthraquinones, on peut employer leur mélange.

5. — INDIGO

Préparation d'indigo au moyen de l'α-thio-isatine, par J.-R. Geigy, à Bâle. — (D. R. P. 131934. 14 mars 1901.)

On décompose l'α-thio-isatine par des solutions aqueuses d'alcalis caustiques ou carbonatés, de sulfures, d'hydrosulfites, d'ammoniaque ou de sulfure d'ammonium en présence d'hydrogène sulfuré. L'α-thioisatine se prépare en faisant agir l'hydrogène sulfuré sur l'isatine en solution acide.

Préparation de dérivés bromés de l'indigo, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 132266. — 16 mai 1901.)

On obtient ces dérivés en condensant soit 2 molécules de bromoindoxyle entre elles, soit 1 molécule d'indoxyle avec 1 molécule de bromoindoxyle. Celui-ci s'obtient en traitant l'indoxyle par le brome en milieu neutre jusqu'à ce qu'un essai montre que le tout a été transformé en dérivé bromé.

Préparation d'indigo et d'indigos substitués, par la Chemische Fabrik von Heyden, à Radebeul. — (D. R. P. 135564. — 29 mai 1901.)

Vorländer et Weissbrenner (*Berichte*, XXXIII, 556) ont montré que les éthers neutres de l'acétylphénylglycineorthocarbonique sont transformés par la potasse aqueuse bouillante en indoxyle et indigo. Les auteurs ont trouvé que les restes des acides organiques peuvent être remplacés par le groupe nitrosé.

Préparation de colorants du groupe de l'indigo, par la Chemische Fabrik von Heyden, à Radebeul. — (D. R. P. 135638. — 1er février 1901.)

On part des dérivés de l'acide phénylglycineorthocarbonique de la formule :

$$C^6H^4 \begin{cases} COOR_1 \\ Az \begin{cases} CH^2 - COOR_2 \\ R_3 \end{cases} \end{cases}$$

dans laquelle R_1 R_2 et R_3 peuvent représenter soit de l'hydrogène, R_1 ou R_2 un radical alcoolique, une amide ou une amide substituée et R_3 un radical d'un acide organique. On traite ces composés par des composés alcooliques à point d'ébullition élevé, tels que l'acide lactique, la glycérine, la mannite ou des éthers de la glycérine, finalement le leucodérivé est oxydé en présence de l'air.

En remplaçant la phénylglycineorthocarbonique par ses dérivés de substitution dans le noyau, on obtient des indigos substitués.

Préparation d'indigo et de ses homologues au moyen des hydantoïnes, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning. — (D. R. P. 132477. — 25 août 1901.)

On chauffe les α-phénylhydantoïnes avec les alcalis caustiques ou les amides ou le mélange des deux et le produit est dissous dans l'eau. On précipite l'indigo de la solution indoxylique d'après la méthode connue.

Les α-phénylhydantoïnes dont il est question possèdent la formule :

$$\bigcirc - \begin{array}{l} CH - CO \\ \;| \\ AzH - CO \end{array} \rangle AzH.$$

Procédé de purification de l'indigo synthétique, par les Farbwerke Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst — (D. R. P. 134139. — 26 septembre 1901.)

Le procédé consiste à traiter l'indigo synthétique brut par les bases pyridiques.

Préparation d'indigo et d'indigos substitués, par la Chemische Fabrik von Heyden, à Radebeul. — (D. R. P. 135565. — 12 novembre 1901 ; addition au brevet 135564. — 29 mai 1901.)

Dans le brevet principal (voir plus haut) on a montré que les dérivés nitrosés des éthers de l'acide phénylglycineorthocarbonique sont transformés par la potasse bouillante en indoxyle et indigo.

Si l'on opère en présence de réducteurs ou de composés susceptibles d'être à la fois réducteurs et alcalins on arrive à de meilleurs résultats.

6. — COLORANTS SULFURÉS

Préparation d'un colorant noir sulfuré direct, par Emile Kœchlin, à Mulhouse. — (D. R. P. 131469. — 13 mars 1901.)

On chauffe, avec le soufre et les alcalis, le produit de condensation de l'acide de Cléve, c'est-à-dire du mélange des acides 1,6 et 1,7 naphtylaminesulfonique avec le dinitrochlorobenzène. Le colorant obtenu est un noir direct.

Préparation de colorants bleus et violets contenant du soufre, par la Société anonyme de Saint-Denis. — (D. R. P. 131567. — 22 février 1901.)

On chauffe les produits de l'action du chlorure de soufre sur le phénol ou le crésol commercial, avec du soufre à 140-150°, en présence du produit de la réaction du sulfure de sodium sur l'indamine venant de l'oxydation de p-phénylènediamine et de phénol ou de crésol.

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, 1902, p. 50 et 51 (brevets).

Préparation d'un colorant substantif noir dérivé de l'indophénol provenant de la p-phénylènediamine et de l'α-naphtol, par la Société anonyme de Saint-Denis. — (D. R. P. 131999. — 30 avril 1899.)

On chauffe l'indophénol qui a la constitution suivante :

OH — ⬡ — Az = ⬡ = AzH

avec du soufre d'abord, puis avec du sulfure de sodium.

Préparation de colorants sulfurés verts, par la Fabrique baloise de produits chimiques. — (D. R. P. 133043. — 13 août 1901.)

Le procédé consiste à chauffer le p-nitrochlorobenzène ou le p-dichloronitrobenzène avec le p-nitrophénol en présence de soude alcoolique et à fondre le produit avec du soufre et des sulfures alcalins.

Préparation de colorants substantifs pour coton, par Kalle et Cie, à Biebrich. — (D. R. P. 133940. — 16 mars 1899.)

On fond avec le soufre et les sulfures alcalins à 120° ou 160° les dérivés suivants :

AzO^2 — ⬡(AzO^2) — AzH — ⬡(COOH)(CH^3) — OH et AzO^2 — ⬡(AzO^2) — AzH — ⬡(COOH)(CH^3) — OH

obtenus en condensant le dinitrochlorobenzène avec les acides crésotiniques.

Préparation d'un colorant bleu dérivé de l'$\alpha_1\alpha_3$ dinitronaphtaline, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 134705. — 9 mars 1900.)

Ce colorant s'obtient en dissolvant l'$\alpha_1\alpha_3$ dinitronaphtaline dans l'acide sulfurique concentré et en faisant passer dans la solution un courant d'hydrogène sulfuré.

Préparation d'un colorant bleu sulfuré, par Léopold Cassella et Cie. — (D. R. P. 134947. — (19 août 1900.)

On fond avec le soufre et les sulfures alcalins à 110-140°, la p-dialkylamido-p-oxydiphénylamine. Le produit est purifié en le précipitant de sa solution dans les sulfures alcalins par le sel marin.

Préparation d'un colorant noir sulfuré, par Kalle et Cie. — (D. R. P. 134704. — 21 septembre 1900.)

On fond l'o-p-dinitroamidodiphénylamine avec du soufre et du sulfure de sodium en présence de soude.

Préparation d'un colorant noir substantif sulfuré, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 135635. — 26 novembre 1901.)

On fond avec le soufre et les sulfures alcalins la dinitrodioxydiphénylamine de la formule

AzO^2 — ⬡(OH)(AzO^2) — AzH — ⬡ — OH

Préparation de colorants bruns dérivés de la nitrosométatoluylènediamine, par Léopold Cassella. — (D. R. P. 135637. — 12 janvier 1902.)

La nitrosométatoluylènediamine est chauffée avec les polysulfures alcalins seuls, ou en présence d'acides organiques, tels que les acides phtalique, oxalique, tartrique, etc.

Préparation de colorants noirs sulfurés, par Léopold Cassella. — (D. R. P. 135738. — 25 juin 1899.)

On fond avec le soufre et les sulfures alcalins des proportions moléculaires de m-phénylènediamine ou m-toluylènediamine et de dinitrooxydiphénylamine de la formule

AzO^2 — ⬡(AzO^2) — AzH — ⬡ — OH

Préparation de colorants bleus au moyen de p-dialkylamido p-oxydiphénylamine, par Léopold Cassella. — (D. R. P. 135952. — 22 septembre 1901. — Addition au brevet 134947, voir plus haut.)

Pour avoir le colorant à l'état de pureté, on traite la fonte obtenue avec les polysulfures et les dialkylamido p-oxydiphénylamines par le bisulfite de soude, filtre la solution et évapore ou précipite le colorant par un acide ou un alcali.

Préparation de matières colorantes sulfurées, par la Société anonyme des matières colorantes de Saint-Denis. — (D. R. P. 131468. — 6 janvier 1901. — Addition au brevet 113893. — 22 septembre 1901.)

On fait réagir sur les dérivés de la diphénylamine le produit de l'action du chlorure de soufre sur le phénol ou le crésol. Les diphénylamines employées sont : celle préparée par réduction ménagée de l'o-p-dinitro-p-oxydiphénylamine au moyen du sulfure de sodium en solution aqueuse, la p-amidophénylparaoxymétatoluidine.

$$AzH^2 - C_6H_4 - AzH. - C_6H_3(CH^3) - OH.$$

la p-dioxydiphénylamine.

Procédé de purification des colorants sulfurés, par Kalle, à Biebrich. — (D. R. P. 131757. — 27 avril 1900.)

Le procédé consiste à précipiter le colorant de sa solution dans le sulfure de sodium par un oxyde alcalino-terreux, puis après lavage de ce dernier à le redissoudre dans le sulfure de sodium et à le transformer en sel alcalin soluble dans l'eau.

Préparation de produits de substitution des colorants sulfurés, par les Farbenfabriken Bayer et Cie. — (D. R. P. 131758. — 2 octobre 1900.)

On soumet les colorants sulfurés soit en substance, soit sur la fibre à l'action des agents d'alkylation.

Préparation de colorants substantifs bruns sulfurés, par le Dr W. Ebstein, à Francfort. — (D. R. P. 131874. — 12 mai 1901.)

Fusion avec le soufre et les sulfures alcalins des nitrobenzidines.

Préparation de produits de substitution des colorants sulfurés, par les Farbenfabriken Bayer et Cie. — (D. R. P. 134176. — 6 octobre 1900. Addition au brevet 131758. — 2 octobre 1900.)

Modification au brevet principal, (voir plus haut) consistant à traiter les colorants sulfurés par les dérivés ammonium obtenus en traitant les amines tertiaires par les moyens d'alkylation ordinaires.

Préparation de produits de substitution des colorants sulfurés, par les Farbenfabriken Bayer et Cie. — (D. R. P. 134177. — 27 février 1901. Addition au brevet 131758. — 20 octobre 1901.)

Nouvelle modification au brevet principal consistant à remplacer les agents d'alkylation par les dérivés halogènes de l'acétamide.

$$XCH^2 - CO - AzH^2.$$

Préparation d'un colorant substantif vert au moyen d'un acide sulfonique de la diméthyl-p-amido-p-oxydiphénylamine, par la Fabrique anciennement J.-R. Geigy, à Bâle. — (D. R. P. 135410. — 17 décembre 1901. Addition au brevet 129325, du 11 mai 1901.)

Dans le brevet principal (voir *Moniteur Scientifique*, 1903, brevets p. 9, 27) on a décrit un colorant bleu préparé en fondant avec le soufre et les sulfures alcalins l'acide diméthylparaamidoparaoxydiphénylaminesulfonique.

On a trouvé depuis que si à cette fonte on ajoute, pendant la réaction, des sels de cuivre ou du cuivre métallique, on arrive à un colorant vert très solide.

La diméthylparaamidodiphénylaminesulfonique se prépare en faisant agir le sulfite neutre sur l'indophénol résultant de l'oxydation simultanée de la p-amidodiméthylaniline et du phénol. Elle possède la constitution probable

$$OH - C_6H_4 - AzH - C_6H_3(SO^3H) - Az(CH^3)^2$$

Préparation de colorants substantifs violets, par la Badische Anilin Soda Fabrik. — (D. R. P. 135563. — 2 mai 1901.)

Le procédé consiste à fondre avec le soufre et les sulfures, les thiazines ou les acides indaminethiosulfoniques obtenus en oxydant simultanément un acide paradiaminethiosulfonique et une métadiamine.

Préparation d'un colorant sulfuré jaune brun, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (D. R. P. 135636. — 17 décembre 1901. Addition au brevet 131725 du 4 septembre 1901.)

Emploi de l'acide mononitrobenzylsulfonique à la place de l'acide dinitré.

Préparation de colorants directs sulfurés, par Friedrich Reisz, à Hœchst. — (D. R. P. 135562. — 2 mars 1901.)

Fusion avec le soufre et les sulfures alcalins des produits d'oxydation des sels des amines de la série benzénique ou naphtalique Ces produits d'oxydation comprennent : ceux d'aniline connus sous les noms d'éméraldine, nigraniline, noir inverdissable, ceux d'ortho ou métatoluidine (noir de toluidine) ; les produits d'oxydation d'un mélange de bases, d'aniline, de toluidines ortho ou para, les produits d'oxydation des naphtylamines de la p-amidodiphénylamine seule ou en présence d'aniline, etc., etc.

Enfin les produits d'oxydation des diamines du benzène, m et p-phénylènediamines, toluylènediamines, triamidobenzène, naphtylènediamine 2,7, paraamidophénols, amidocrésols, diamidophénol, etc.

La fusion avec le soufre et les alcalis peut avoir lieu en présence ou non de glycérine, glucose, ani-

line, phénol, crésol, naphtols, etc. Enfin on peut, à la place de ces produits d'oxydation, employer leurs produits sulfonés.

Préparation d'un colorant direct noir sulfuré, FABRIQUE CHIMIQUE SANDOZ, à Bâle. — (D. R. P. 136016. — 19 déc. 1901.)

On chauffe vers 150-170° l'o-p-dinitrophénol, le p-nitro-amidophénol ou l'o-p diamidophénol ou leurs sels avec des solutions aqueuses de thiosulfate sous pression. La matière colorante se précipite sous forme cristalline ; elle teint le coton en noir.

Préparation d'un colorant bleu sulfuré, par Léopold CASSELLA et Cie, à Francfort. — (D. R. P. 136188 du 8 novembre 1900. Addition au brevet 134947. — 19 août 1900.)

En chauffant les p-dialkylamido-p-oxydiphénylamines avec les sulfures et le soufre on obtient un colorant bleu décrit dans le brevet 134947, si on chauffe sans précautions à température élevée on arrive à un colorant noir ou noir bleu. Mais il se fait généralement un mélange, on extrait la matière colorante bleue en neutralisant la fonte par un acide minéral, il se fait un précipité qu'on lave et extrait à l'acide puis la solution renfermant le leuco-dérivé est précipitée par du sel ou par un acide en excès : le précipité est enfin dissous dans un alcali et oxydé par un courant d'air ou par un autre oxydant en solution acide. On obtient ainsi un colorant bleu.

Préparation de colorants substantifs bruns, par la FABRIQUE SANDOZ, à Bâle. — (D. R. P. 136618. — 20 mars 1902.)

Le procédé consiste à fondre avec les sulfures alcalins vers 240-280° les produits de la condensation de l'acide 1,2-naphtoquinone-4-sulfonique avec les amines aromatiques. Ces composés ont la formule de constitution suivante :

O
‖
— OH
‖
AzR

c'est-à-dire les β-oxynaphtoquinoneimides où R peut être un reste nitré aromatique.

DIVERS

Préparation de colorants pour mordants dérivés des pyrazolones, par les FARBWERKE MEISTER, LUCIUS, à Hœchst. — (D. R. P. 134162. — 8 juin 1900.)

On condense les 5 pyrazolones ou leurs dérivés avec les dérivés azoïques de l'o-amidophénol, ou des 2-3-amidonaphtols.

Ces colorants se rapportent au type de la tartrazine :

$Az.C^6H^5$
CO — — Az
R — AzH — Az = C — — CH

Préparation de colorants orangés à rouges pour mordants, par les FARBWERKE, de Hœchst. — (D. R. P. 134163. — 26 février 1901. Addition au brevet 134162. — 8 juin 1900.)

Addition au brevet précédent, consistant à remplacer l'o-amido-phénol par les acides 3-amido-2-crésol-5-sulfonique, 3-amido-4-crésol-5-sulfo-3-amidocrésol-6-sulfonique, avec la 1-phényl-5-pyrazolone ou ses dérivés.

Préparation de colorants orangés à rouges pour mordants, par les FARBWERKE, de Hœchst. — (D. R. P. 134164. — 12 avril 1901. Addition au brevet 134162. — 8 juin 1900.)

Addition au brevet principal consistant à combiner l'acide 2-amidophénol-4-chloro-6-sulfonique avec la 1-phényl-5-pyrazolone.

B. — BREVETS ANGLAIS

Analysés par M. WAHL

1. — PRODUITS INTERMÉDIAIRES.

Préparation de nouveaux acides nitroalphylacidylamidonaphtolsulfoniques, par la SOCIÉTÉ POUR L'INDUSTRIE CHIMIQUE de Bâle. — (Br. anglais 13778. — 17 juin 1902. — 4 sept. 1902.)

Objet du brevet. — Réaction des chlorures des acides nitroalphylés, etc., sur les acides amidonaphtolsulfoniques.

Description. — Exemple : On dissout 36 parties en poids d'acide amidonaphtolsulfo 2,5,7 dans 300-400 parties d'eau additionnée de la quantité nécessaire de carbonate de soude ; puis on y verse du chlorure de métanitrobenzoyle (30-35 parties) et 20 parties d'acétate de soude. On agite jusqu'à ce qu'un essai traité par l'acide chlorhydrique et du nitrite de soude ne donne plus de coloration. L'acide 2-5-7-nitrobenzo-amidonaphtolsulfonique qui se sépare partiellement peut être précipité par addition de sel. On peut l'employer directement à la préparation de matières colorantes ou bien on peut le réduire à l'état de dérivé amidé : l'amidobenzamidonaphtolsulfonique.

SO^3H — — AzH — CO —
AzH^2
OH

On peut remplacer dans cet exemple l'acide 2, 5, 7 par l'isomère 2, 8, 6, ou par les acides 1, 8, 7, 6. On peut employer ces produits à la préparation de matières colorantes.

Ainsi on dissout 9 parties de l'acide 2-5-7-métamidobenzamidonaphtolsulfonique dans 150 parties d'eau et 5 parties de carbonate de soude et on refroidit avec de la glace et ajoute un sel de diazobenzène venant de 24 parties d'aniline. Il se précipite une matière colorante jaune qui teint le coton sans mordant et qui est susceptible d'être diazotée sur la fibre et combinée à nouveau.

Préparation de monoformyl α_1-α_2-naphtylènediamines-β_3 ou β_4-sulfoniques, par F. Gæss, à Fribourg. — (Br. anglais 3152. — 7 février 1902. — 8 janvier 1903.)

Description. — L'acide formique à 20 °/₀ en réagissant sur ces composés se substitue dans un des groupes amidés et on obtient une combinaison monoformylée.

2. — DIPHÉNYLMÉTHANE.

Préparation d'auramines substituées, par Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (Br. anglais 25089. — 9 décembre 1901. — 6 nov. 1902.)

Objet du brevet. — Manufacture d'auramines substituées en traitant les auramines par un éther halogéné en présence d'un agent capable de se combiner à l'acide mis en liberté.

Description. — *Exemple :* Dans une marmite munie d'un agitateur et d'un réfrigérant, on place 10 parties de la base d'une auramine commerciale soit la tétraméthyldiamidobenzophénoneimide et 20 parties de benzine, puis on introduit 5 parties d'oxyde de zinc et 5.9 p. d'iodure d'éthyle dilué par de la benzine. La masse se met à bouillir, on maintient l'ébullition pendant une 1/2 heure ; le produit filtré est distillé, il reste une huile jaune qui cristallise et fond à 130-131°. Son chlorhydrate teint le coton tanné en jaune verdâtre.

(Brevet identique au D. R. P. 136616, du 27 nov. 1901.)

3. — AZOÏQUES.

a) Monoazoïques.

Préparation de nouveaux azoïques pour laques, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 4280. — 19 février 1902. — 11 déc. 1902.)

Description. — Combinaison de l'acide 4-chloroaniline 5 ou 6-sulfo avec le β-naphtol.

(Voir le brevet allemand correspondant. D. R. P. 135842 de la même maison.)

Perfectionnements dans la préparation de colorants, par Léopold Cassella et Cie. — (Br. anglais 15924. — 7 août 1901. — 7 août 1902.)

Objet du brevet. — Combinaison du nitrochlorodiazobenzène avec l'acide chromotropique, réduction du groupe nitré et alcoylation du produit amidé.

La réduction s'effectue en solution alcaline au moyen de sulfure de sodium (Voir le brevet allemand correspondant. D. R. P. 135015.)

Préparation de nouvelles matières colorantes et de laques qui en dérivent, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 20553. — 14 déc. 1901. — 11 sept. 1902.)

Objet du brevet. — Préparation de l'acide p-chlorométanitranilinesulfonique en chauffant la parachlorométanitraniline avec l'acide sulfurique fumant et combinaison du diazoïque avec le β-naphtol.

Description. — En traitant la parachlorométanitraniline par l'acide sulfurique fumant vers 170-180° C., il se forme un acide sulfonique qui possède probablement la formule :

AzH²
SO³H —
— AzO²
Cl

Les colorants obtenus en diazotant et combinant au β-naphtol donnent des sels presque insolubles dans l'eau et susceptibles de fournir des laques pour la lithographie, les papiers peints (Brevet identique au D. R. P. 132968 de la même maison.)

Préparation de nouvelles matières colorantes et de laques qui en dérivent, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 23944. — 25 novembre 1901. — 18 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Préparation de l'amidonaphtylméthanesulfonique en chauffant le 2-hydroxy-1-naphtylméthanesulfonique avec l'ammoniaque, puis combinaison du diazoïque de cette nouvelle amine avec le β-naphtol.

Description. — *Exemple :* On mélange 100 parties de 2-hydroxy-1-naphtylméthanesulfonique (obtenu en traitant le β-naphtol par l'aldéhyde formique en présence de sulfite neutre) avec 135 parties d'eau et 90 parties d'ammoniaque, puis on fait passer du gaz sulfureux jusqu'à neutralisation, on ajoute 70 parties d'ammoniaque et chauffe pendant 8 heures à 150-160°. La pâte est diluée avec de l'eau, l'ammoniaque chassée par l'ébullition, et l'acide précipité par addition d'acide chlorydrique.

La combinaison du diazoïque avec le β-naphtol est un rouge bleuâtre employé pour préparer des laques.

Préparation de matières colorantes, par Léopold Cassella et Cie. — (Br. anglais 25781. — 17 décembre 1901. — 30 oct. 1902.)

Objet du brevet. — Combinaison d'une paradiazoacétylalkylaniline avec une 1-8-dioxynaphtalinesulfonique et saponification du groupe acétylé.

Description. — *Exemple* : 17,8 kil. de p-amidoacétyléthylaniline sont diazotés avec 35 kilogrammes d'acide chlorhydrique et 6,9 kil. de nitrite de soude, la solution du diazoïque est versée dans une solution de 32 kilogrammes d'acide dioxynaphtalinedisulfo 1, 8, 3, 6 en présence d'acétate de soude. Après quelque temps on chauffe à 50° et précipite par le sel. Pour saponifier le groupe acétyle, on dissout dans 1200 litres de soude caustique à 5 % et fait bouillir, l'alcali est neutralisé et le colorant précipité par le sel. C'est un bleu très pur et très solide à la lumière.

Préparation de matières colorantes, par Léopold Cassella et Cie. — (Br. anglais 26147. — 21 décembre 1901. — 30 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Préparation de dérivés azimidés en combinant le diazoïque de l'o-amidophénol ou 2,3 amidonaphtol avec l'acide 1,8-diamidonaphtaline 4-sulfonique et traitement du produit par l'acide nitreux.

Description. — Les colorants ainsi préparés renferment le groupe azimidé, quand ils sont teints en bain acide ils ne fournissent que des nuances grenat rouge sale qui sont transformées en noir verdâtre très solide par un traitement au bichromate.

Préparation de monoazoïques pour mordants, par l'Aktiengesellschaft für Anilin Fabrikation. — (Br. anglais 4028. — 17 février 1902. — 8 janvier 1903.)

Objet du brevet. — Préparation de dérivés métaamidoalphylsulfamidés répondant à la formule :

X
— Az(R)(R′)
AzH — SO^2 — alphyl

en condensant les sulfochlorures aromatiques avec une métanitramine substituée en para et réduisant le produit de condensation.

Ces composés doivent servir à préparer des colorants azoïques.

Description. — *Exemple :* Préparation d'orthoamidoparatoluène, parasulfamidotoluène.

On chauffe au bain-marie 15,2 p. d'orthonitroparatoluidine, mise en suspension dans l'eau, et 20 parties de parasulfochlorure de toluène, puis 6 parties de carbonate de soude. Le produit de condensation se sépare sous forme solide que l'on purifie en le redissolvant dans les alcalis et précipitant par l'acide chlorhydrique. La formule est exprimée par :

CH^3
— AzO^2
AzH — SO^2 — C_6H_4 — CH^3

On réduit finalement le groupe nitré par le zinc et l'acide chlorhydrique.

En combinant ce composé à l'acide diazopicramique, on obtient un colorant teignant la laine en rouge foncé qui par un traitement aux sels de chrome devient plus bleu et plus solide (Identique au brevet allemand D. R. P. 135016.)

Préparation de colorants azoïques et de laques qui en dérivent, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 7153. — 24 mars 1902. — 5 février 1903.)

Objet du brevet. — Combinaison du diazoïque de l'acide 2-naphtylamine-1,5-disulfonique avec le β-naphtol.

Malgré la présence des deux groupes sulfoniques, l'insolubilité des sels est suffisante pour pouvoir permettre la préparation de laques.

Préparation de nouveaux colorants azoïques, par les Farbenfabriken Bayer. — (Br. anglais 18569. — 23 août 1902. — 12 février 1903.)

Objet du brevet. — Combinaison des diazoïques des acides orthoamidophénolsulfoniques, amidooxybenzylsulfoniques ou de leurs dérivés, tels que l'acide orthoamidrocrésolsulfo, avec les dioxynaphtalines $\alpha_1\alpha_3$, $\alpha_1\beta_4$, $\beta_1\beta_3$, etc.

Description. — Ces colorants teignent la laine en bain acide, en nuances allant du rouge au bleu ; en traitant les teintures par des sels de chrome, la nuance devient noire et très solide.

Exemple : On diazote 19 parties d'orthoamidophénolparasulfonique et on ajoute la solution à une dissolution de 16 parties de dioxynaphtaline $\alpha_1\alpha_3$, maintenue alcaline. Le colorant teint la laine en violet rouge devenant noir par un chromage.

Si dans cet exemple on remplace l'orthoamidophénolparasulfo par l'acide orthoamidophénolparachloroorthosulfonique ou l'acide orthoamidophénolorthonitroparasulfonique, etc., les colorants sont plus violets mais le résultat final après chromage est toujours un noir.

Procédé pour obtenir des noirs pour laines solides, par les Farbenfabriken Bayer. — (Br. anglais 18139. — 18 août 1902. — 19 février 1903).

Objet du brevet. — Traitement au moyen de sels de chrome, des colorants azoïques obtenus en combinant les diazoïques des acides orthoamidophénolsulfoniques, amidooxybenzoïques, etc., avec certaines dioxynaphtalines.

Description. — Ces colorants sont tous caractérisés par le fait qu'ils possèdent un groupe OH et AzH^2 en position ortho. Cette propriété semble être nécessaire pour que le passage en bichromate provoque la transformation en un noir intense et très solide.

b) Disazoïques et polyazoïques.

Perfectionnements dans la préparation de colorants azoïques, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 1561. — 20 janvier 1902. — 27 novembre 1902.)

Objet du brevet. — Préparation d'acide dinitro-p-chlorobenzylsulfonique en traitant l'acide p-chlorobenzylsulfonique par un mélange sulfonitrique et réduisant le dinitré formé. Enfin préparation de colorants azoïques qui en dérivent.

Description. — Les auteurs ont découvert que les dérivés diamidochlorobenzylsulfoniques, ainsi obtenus, sont susceptibles d'être tétrazotés et que ces tétrazoïques, traités par les sels alcalins, perdent leur atome de chlore qui est remplacé probablement par OH.

Enfin les dérivés azoïques des diamidohydroxylés peuvent être combinés aux composants usuels des azoïques et donnent des colorants identiques à ceux du brevet 15678 de 1901. Ceci semble indiquer que les dérivés dinitrochlorés possèdent les formules suivantes :

Cl
AzO^2 — — AzO^2
CH^2 — SO^3H

et

AzO^2 — — AzO^2
— Cl
CH^2 — SO^3H

De plus, l'acide diamidochlorobenzènesulfoniquede, la constitution ci-contre, lorsqu'il est tétrazoté et traité par les carbonates alcalins, perd également son atome de chlore et se transforme en 1,3-tétrazo-4 phénol-5-sulfonique.

Les colorants ainsi obtenus teignent la laine en rouge brun devenant violet noir par un traitement aux sels de chrome.

Cl
SO^3H — — AzH^2
AzH^2

Préparation de colorants disazoïques, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 3375. — 10 février 1902. — 27 novembre 1902.)

Objet du brevet. — Combinaison de la tétrazobenzidine ou tolidine avec 1 molécule d'acide 2-naphtol 6,8-disulfo et 1 molécule de paracrésol.

Description. — Le colorant ainsi préparé teint la laine en un rouge très solide au foulon et à la lumière. Si on remplace dans sa préparation le p-crésol par l'isomère ortho ou par le β-naphtol, ou si on remplace le sel G (2-naphtol 6,8-disulfo) par un autre naphtol disulfo, les colorants ainsi obtenus ne sont pas aussi solides.

Perfectionnements dans la préparation de colorants azoïques, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 4034. — 17 février 1902. — 27 novembre 1902.)

Objet du brevet. — Combinaison de l'acide diazométaamidobenzèneazosalicylique avec l'acide 1-naphol-4-sulfo ou l'acide 1-naphtol-3,6-disulfo.

Description. — Les colorants répondant à la formule générale :

Métaphénylènediamine ⟨ Acide salicylique / Y

dans lesquels Y représente un composant usuel, ne sont pas connus. On peut les préparer en réduisant le produit de la combinaison de la métanitraniline avec l'acide salicylique et diazotant, ou bien en saponifiant le groupe acétyle dans le métaacétylamidobenzèneazosalicylique.

Préparation de matières colorantes, par Léopold Cassella et Cie. — (Br. anglais 22306. — 5 novembre 1901. — 2 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Combinaison d'une molécule d'acide de Clève diazoté avec une molécule du même acide, rediazotation et combinaison avec une nouvelle molécule d'acide de Clève, et enfin diazotation et combinaison avec l'acide amidonaphtol 2,5,7.

Description. — Dans le brevet 14735 de 1901 on a décrit un colorant bleu possédant la constitution :

Az = Az — ; Az = Az OH
— SO^3H ; — SO^3H
SO^3H (a) ; AzHY ; Az = Az — ; SO^3H ; AzH^2

obtenu en combinant la monoacétyl-4-naphtylènediamine 6 ou 7-sulfonique avec l'acide de Clève plusieurs fois de suite et finalement avec l'acide amidonaphtolsulfo. Les auteurs ont trouvé que même si le groupe AzHY n'est pas présent dans la molécule, on arrive également à des colorants de valeur, à condition toutefois que le groupe sulfonique (*a*) se trouve en position 6 ou 7.

Perfectionnements dans la préparation de colorants, par Léopold Cassella et Cie. — (Br. anglais 25780. — 17 décembre 1901. — 30 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Combinaison du dérivé diazoïque de la p-amidoacétylalkylaniline avec la 1,6 ou 1,7-naphtylaminesulfonique, rediazotant et combinant avec une nouvelle molécule diazotant à nouveau et finalement combinant avec un naphtol, une dioxynaphtaline, un amidonaphtol et saponifiant le groupe acétyle.

Description. — Les colorants ainsi préparés teignent le coton en bain alcalin en nuances bleues solides au foulon et à la lumière.

Perfectionnements dans la préparation des colorants azoïques, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 6615. — 18 mars 1902. — 22 janvier 1903.)

Objet du brevet. — Préparation de l'oxydiazonaphtaline 1,2 en faisant agir les sels alcalins sur un dérivé de la diazonaphtaline renfermant en la position 1 un substituant négatif.

Description. — Le groupe substituant occupant la position 1 peut être soit du chlore, du brome, un groupe nitré, sulfoné, etc. Ainsi les composés les plus aptes à réagir sont: la 1-chloro-2-naphtylamine, 1-nitro-2-naphtylamine, 2-naphtylamine, 1-sulfonique, etc.

Les dérivés de l'oxydiazonaphtaline se combinent aux composants usuels, pour donner des azoïques teignant la laine en rouge brun devenant violet brun, par un traitement aux sels de chrome.

Exemple. — On diazote 257,5 p. de 1-chloro 2-naphtylamine-5-sulfonique ou bien 325 parties du sel monosodique de l'acide 2-naphtylamine-1,5-disulfonique, on ajoute à la solution une quantité suffisante de carbonate de soude pour neutraliser tous les groupes acides et on abandonne pendant 12 heures. On chauffe ensuite pendant une heure à 60°C., à la fin de cette période le remplacement de Cl ou de SO^3H par OH est complet, ce que l'on reconnaît à ce fait que la solution jaune ne se combine plus à la résorcine qu'à chaud en donnant un violet bleu. A ce moment on ajoute une solution concentrée de 200 parties de β-naphtol dans la soude caustique et on chauffe.

Le colorant est précipité par le chlorure de sodium.

Préparation de nouveaux colorants pour laine, par Levinstein et Rose, à Manchester. — (Br. anglais 5638. — 7 mars 1902. — 17 février 1903.)

Objet du brevet. — Diazotation de l'acide 4-chloro, 1-amidobenzène, 3-sulfonique, combinaison avec un dérivé amidé se copulant en para, rediazotation et combinaison avec une molécule d'un composant pour azoïques.

Ce sont des colorants pour la laine qu'ils teignent en bleu foncé.

ANTHRACÈNE

Préparation de colorants bleus, par les Farbenfabriken Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (Br. anglais 771. — 10 janvier 1902. — 27 novembre 1902.)

Objet du brevet. — Traitement de la tétraamidoanthraquinone par l'aldéhyde formique et l'acide sulfureux, soit à la température ordinaire, soit à chaud.

Exemple. — 11,5 kil. de tétraamidoanthraquinone obtenue au moyen de la 1,5-diamidoanthraquinone acétylée sont mis en suspension dans l'eau, on y ajoute 90 kilogrammes d'acide chlorhydrique, 54 kilogrammes de bisulfite de soude à 40 °/₀ et 20 kilogrammes d'aldéhyde formique à 40 °/₀. On chauffe à 25-30°C. et après 2 heures le nouveau colorant se précipite. Il teint la laine en vert bleu.

Préparation de dérivés de l'anthracène, par la Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 4035. — 17 février 1902. — 27 novembre 1902.)

Objet du brevet. — Traitement de l'indanthrène par les halogènes.

Description. — L'indanthrène qui s'obtient par la fusion de la β-amidoanthraquinone avec les alcalis en présence d'air ou d'un oxydant, teint le coton en nuances bleues très solides à tous les agents chimiques, sauf le chlore.

En traitant le produit par les halogènes ou les composés susceptibles d'en dégager, on obtient des dérivés halogénés, de l'indanthrène qui sont alors très stables.

Exemple. — On dissout 10 parties du colorant bleu obtenu d'après le brevet 3239 de 1901, dans 200 parties d'acide sulfurique à 96 °/₀ H^2SO^4 et on chauffe de 60 à 80°, puis on ajoute 6 parties de brome. Cette température est maintenue de 15 à 20 heures, on verse dans l'eau et recueille le colorant formé. On peut l'employer pour la teinture comme l'indanthrène.

Perfectionnements dans la préparation de dérivés de l'anthracène, par les Farbenfabriken Bayer et Cie. — (Br. anglais 22128. — 2 novembre 1901. — 2 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Préparation de dérivés alphylamidés ou alkylamidés de l'anthraquinone en faisant réagir les amines aromatiques ou grasses sur les dérivés α-substitués de l'anthraquinone, dans lesquels les groupes substituants sont du chlore, du brome, des groupes nitrés, sulfonés, hydroxylés, etc.

Description. — Les auteurs ont découvert que l'introduction d'un groupe alkylamidé dans la molécule des dérivés de l'anthraquinone modifie considérablement les propriétés tinctoriales du produit.

Ainsi la p-amidoanilidoanthraquinone est d'un rouge bleuâtre presque violet, tandis que le dérivé méthylé correspondant est bleu-vert d'une très grande pureté.

AzH^3 — CO — CO — $AzH.C^6H^5$

Violet

$AzH.CH^3$ — CO — CO — $AzH.C^6H^5$

Bleu-vert

En même temps les propriétés basiques sont augmentées par l'accumulation des groupes alkylés et ceci facilite leur fixation sur la fibre de laine. Ils produisent des nuances unies.

On obtient ces composés par deux procédés différents. Soit en traitant les dérivés α-substitués de l'anthraquinone par les amines, soit en alkylant les dérivés aminés. Dans le premier cas, si l'anthraquinone contient 2 groupes négatifs substitués en α on peut en opérant modérément n'en remplacer qu'un seul par une amine et en traitant le produit ainsi formé par une nouvelle amine on peut obtenir des dérivés non symétriques.

Exemple. — On chauffe au réfrigérant à reflux 10 parties d'α-mononitroanthraquinone et 200 parties d'une solution alcoolique de monométhylaniline jusqu'à ce que toute la nitroanthraquinone soit entrée en réaction. La monométhylaminoanthraquinone se sépare en cristaux jaunâtres fusibles à 167°.

Perfectionnements dans la préparation de dérivés de l'anthraquinone, par les Farbenfabriken Bayer et Cie. — (Br. anglais 22583. — 8 novembre 1901. — 2 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Traitement des alkylamidoanthraquinones ou des dérivés par les halogènes ou l'acide nitrique.

Description. — En faisant réagir le brome sur l'α-monométhylamidoanthraquinone en solution dans la pyridine, on obtient le dérivé parabromé :

$AzH.CH^3$ — CO — CO — Br

Celui-ci chauffé avec la p-toluidine donne un colorant vert.

En prenant la diméthylamidoanthraquinone α et faisant réagir le brome sur ce produit en solution acétique, il se forme un composé jaune cristallin qui est le « *perbromure* ».

$Az(CH^3)^2Br^2$ — CO — CO — Br

En nitrant la monométhyl-α-amidoanthraquinone on obtient le dérivé paranitré qui fond à 250°.

Préparation de flavopurpurine, par M. Iljinsky, à Crefeld. — (Br. anglais 20201. — 9 octobre 1901. — 9 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Séparation de la flavopurpurine des autres oxyanthraquinones impropres à la teinture en se basant sur l'insolubilité des sels alcalino-terreux dans une solution d'alcali caustique de densité convenable.

Préparation de matières colorantes de la série de l'anthracène, par la Badische Anilin und Soda Farrik. — (Br. anglais 22762. — 11 novembre 1901. — 9 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Fusion de la β-amidoanthraquinone avec les alcalis caustiques à l'abri de l'air.

Description. — Dans le brevet 3239 de 1901 les auteurs ont décrit la préparation de l'indanthrène en fondant la β-amidoanthraquinone avec les alcalis caustiques.

Des recherches plus précises ont montré que le produit n'est pas homogène, mais est formé de deux produits A et B. Mais suivant les conditions dans lesquelles s'opère la fusion on peut obtenir l'un ou l'autre comme produit principal.

On peut les séparer en les transforment en leucodérivés au moyen de soude caustique et d'hydrosulfite.

Exemple. — On chauffe un mélange de 10 parties de β-amidoanthraquinone et de 20 à 50 parties de potasse et 2 parties de nitrate de potasse à 200° pendant 1/4 d'heure, puis on élève la température à 250° et on la maintient pendant 1/4 d'heure. On verse dans l'eau et fait bouillir en présence de l'air. On arrive ainsi à préparer en plus grande quantité la modification A.

En opérant en présence d'alcool et en chauffant jusqu'à 140-150° on obtient presque exclusivement la modification B.

Perfectionnements dans la préparation de dérivé de l'anthracène, par les FARBENFABRIKEN BAYER. — (Br. anglais 22838. — 12 novembre 1901. — 16 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Condensation des dérivés des alkylamidoalphylamidoanthraquinones renfermant un radical négatif dans leurs molécules avec les amines aromatiques avec ou sans agents de condensation.

Description. — Les produits de substitution préparés d'après le brevet 22583 précédent peuvent être employés à la fabrication de matières colorantes de valeur, en les chauffant avec les amines aromatiques.

Exemple. — On chauffe à l'ébullition un mélange de 10 parties de parabromomonométhylanthraquinone, 200 parties de p-toluidine et 5 parties d'acétate de soude jusqu'à ce que la couleur du produit ne change plus. Après refroidissement vers 60°C. ou mélange à son volume d'alcool méthylique. Le produit de condensation se sépare sous forme d'aiguilles bleues dont le dérivé sulfoné teint la laine en bleu vert très pur.

Préparation de nouveaux dérivés de l'anthracène, par les FARBENFABRIKEN BAYER et Cie. — (Br. anglais 3362. — 10 février 1902. — 24 décembre 1902.)

Objet du brevet. — Transformation de l'acide $\beta_1\beta_3$-anthraquinone disulfonique en acide amidoanthraquinonesulfonique et en $\beta_1\beta_3$-diamidoanthraquinone en le traitant par l'ammoniaque sous pression.

Exemple. — On chauffe à l'autoclave à 190° pendant 5 heures 20 parties de sel de sodium de l'acide anthraquinonedisulfonique :

CO, CO, SO^3H, SO^3H

200 parties d'eau et 100 parties d'une solution d'ammoniaque à 20 %.

Le liquide filtré acidulé par l'acide sulfurique précipite l'acide β_1-amidoanthraquinone β_3-sulfonique. Cet acide diffère de celui préparé par sulfonation de la β amidoanthraquinone en ce qu'il teint la laine en orangé et non en jaune comme ce dernier.

Préparation de matières colorantes du groupe de l'anthracène, par la BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK. — (Br. anglais 7387. — 26 mars 1902. — 24 février 1903.)

Objet du brevet. — Condensation des dérivés hydroxylés de l'anthraquinone avec un acide sulfonique d'une amine en présence d'un dissolvant.

Description. — *Exemple :* On chauffe dans un autoclave émaillé pendant 6 heures à 195-200° 40 parties d'une pâte de purpurine à 20 %, 20 parties d'eau et une quantité de sel de sodium correspondant à 12,75 p. d'acide sulfanilique. Après refroidissement on filtre le produit de la réaction, il est peu soluble dans l'eau froide et teint la laine en rouge, celle mordancée au chrome en violet bleu.

Le produit de condensation de la quinizarine avec l'acide sulfanilique teint la laine chromée en violet.

INDIGO

Procédé pour purifier l'indigo brut, par les FARBWERKE MEISTER, LUCIUS et BRÜNING, à Hœchst. — (Br. anglais 19663. — 2 octobre 1901. — 31 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Extraction des impuretés au moyen de pyridine.

Description. — L'indigo préparé par le procédé de Hermann en fondant la phénylglycine, ou ses acides carboxylés avec les alcalis, renferme des produits bruns et rouges. Quelques-uns sont solubles dans les acides minéraux et l'alcool ou l'acétone et peuvent facilement être enlevés. D'autres insolubles sont éliminés en traitant la masse par les bases pyridiques à chaud.

Perfectionnements dans la préparation de dérivés indigotiques, par la CHEMISCHE FABRIK, HEYDEN à Radebeul. — (Br. anglais 14049. — 20 juin. — 7 août 1902.)

Objet du brevet. — Réaction de 1 molécule d'acide monochloracétique avec 3 molécules d'aniline et fusion de l'α-phénylglycine avec un mélange d'alcali et d'un métal alcalin.

Description. — La préparation de l'indigo par la méthode de Hermann a deux inconvénients : 1° la phénylglycine ne s'obtient qu'avec de très mauvais rendements et 2° la fusion avec les alcalis ne donne que peu d'indigo. Dans la préparation de la phénylglycine, il se forme aussi de l'acide phénylamidoacétique, de sorte que 25 parties d'aniline ne donnent que 10 parties de phénylglycine.

Les auteurs sont arrivés à tripler ce rendement en faisant réagir 3 molécules d'aniline sur 1 molécule d'acide monochloracétique.

$$Cl.CH^2 - COOH + 3.\,C^6H^5AzH^2 = C^6H^5AzH.CH^2.\,COOH.C^6H^5AzH^2 + AzH^2.C^6H^5.HCl.$$

Exemple : On fait bouillir 100 parties d'acide monochloracétique avec 300 parties d'aniline et 200 parties d'alcool aqueux pendant 2 heures. On ajoute ensuite de la soude caustique et entraîne à la vapeur. Le liquide restant est refroidi et acidifié par 120 parties d'acide à 30 % HCl. La phénylglycine se précipite en poudre fine.

Ce produit est transformé en indigo en le chauffant avec de l'alcoolate de soude et de la chaux à 250° ou avec un mélange de potasse et de sodium à 220-230°.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS CONCERNANT LES MATIÈRES COLORANTES AU POINT DE VUE DE LEURS APPLICATIONS A LA TEINTURE

Analysés par MM. Wahl, Jandrier et Thabuis

A. — BREVETS ANGLAIS

Analysés par M. Wahl.

INDIGO

Perfectionnements dans la préparation d'indigo, par Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 20552. — 14 octobre 1901. — 14 août 1902.)

Objet du brevet. — Préparation de dérivés halogénés de l'acide ω-cyanométhylanthranilique et transformation en acide phénylglycine orthocarboxylés halogènes et finalement en dibromindigo ou dichlor-indigo.

Description. — En traitant l'acide phénylglycine orthocarbonique ou son nitrile par les halogènes, on obtient des dérivés de substitution. Ces acides traités par l'anhydride acétique sont facilement transformés en indigo substitué.

L'acide bromophénylglycine orthocarbonique s'obtient en ajoutant du brome à une solution acétique de l'acide précédent de même pour son nitrile, c'est-à-dire l'acide ω-cyanométhylanthranilique. L'acide bromophénylglycine orthocarbonique est bouilli avec 3-4 parties d'anhydride acétique jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz carbonique. L'excès d'acide distillé dans le vide et le produit soit purifié ou non, est traité par un alcali caustique et transformé en indigo par un courant d'air.

Perfectionnements dans la préparation d'indoxyle, par les Fabriques baloises de produits chimiques. — (Br. anglais 18127. — 18 août. — 18 décembre 1902.)

Objet du brevet. — Fusion des sels alcalins de la phénylglycine avec les alcalis et l'oxyde de sodium anhydre en présence d'un diluant.

Description. Exemple : On chauffe 10 kilogrammes du sel de potassium ou de sodium de la phénylglycine et 20 kilogrammes d'oxyde de potassium anhydre en l'absence d'air à 200°, puis on y ajoute 7 kilogrammes d'oxyde de sodium. Quand la réaction est terminée, on dissout dans l'eau et fait passer un courant d'air ce qui précipite l'indigo.

Méthode de préparation de l'indoxyle, par Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (Br. anglais 26058. — 20 décembre 1901. — 16 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Fusion de l'acide méthylanthranilique ou d'un dérivé acidylé avec un amalgame ou un alliage d'un métal alcalin ou alcalino-terreux.

Préparation du monobromo et du dibromindigo, par Arnold Rahtjen, à Hambourg. — (Br. anglais 21040. — 27 septembre. — 11 décembre 1902.)

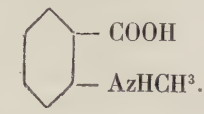
Objet du brevet. — Préparation de bromindigo par l'action directe du brome sur l'indigo en présence de chlore.

Description. Exemple : On fait une pâte de 26,2 p. d'indigo finement pulvérisé et de sulfure de carbone et on y ajoute 8,1 p. d'acide bromhydrique et 7 parties de chlore. Il se forme le monobromindigo qu'on lave et qu'on sépare. Les produits qu'on peut préparer ainsi ont déjà été décrits dans le brevet 11022 de 1901.

Préparation d'indoxyle au moyen d'acides méthylanthraniliques, par Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. — (Br. anglais 26060. — 20 décembre 1901. — 30 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Fusion des sels de l'acide méthylanthranilique avec l'amidure de sodium.

Description. — L'amidure de sodium chauffé avec l'acide méthylanthranilique ou un sel de cet acide donne un composé orangé qui dissous dans l'eau s'oxyde à l'air en donnant de l'indigo. Cependant la réaction est très violente, on la modère en ajoutant un fondant tel que du cyanure ou de l'hydroxyde de potassium, de sodium, etc.



Procédé perfectionné de réduction de l'indigo, par Farbwerke Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst. — (Br. anglais 5277. — 3 mars 1902. — 22 janvier 1903.)

Objet du brevet. — Action du courant électrique sur l'indigo en présence d'une solution de sulfite à chaud.

Exemple : On fait une pâte avec 100 grammes d'indigo et un peu d'eau ; on ajoute 100-120 centimètres cubes de solution de bisulfite (à 40 % $NaHSO^3$) et 150-200 centimètres cubes de sulfite à 10 %, puis on électrolyse à 70° C. avec 4 ampères par décimètre cube dans une cellule munie d'un diaphragme et d'une cathode en plomb. L'anode contient de l'acide sulfurique à 10 %. Après 20-30 ampères-heures, la réduction est complète. Si l'on opère dans des conditions un peu différentes et si l'on neutralise l'alcali formé en faisant passer du gaz sulfureux, on obtient un précipité d'indigo blanc.

Perfectionnements dans la préparation d'indoxyle, par Badische Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. anglais 8114. — 7 avril 1902. — 12 février 1903.)

Objet du brevet. — Fusion du phénylglycocolle ou de ses dérivés avec l'oxyde de strontium ou de baryum en présence ou non d'oxyde de sodium ou de potassium.

Exemple : On mélange intimement 10 parties de sel de potassium d'ortholoylglycocolle et 30 parties d'oxyde de baryum que l'on chauffe à 290-300° pendant une heure, et on laisse refroidir, puis verse dans l'eau et traite comme d'habitude.

COLORANTS SULFURÉS

Perfectionnements dans la préparation de colorants, par Kalle et Cie, à Biebrich. — (Br. anglais 19332. — 27 septembre 1901. — 31 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Fusion avec le soufre et les sulfures alcalins de la thiocarbamide obtenue en traitant la p-intraorthoamidoparahydroxydiphénylamine avec le sulfure de carbone.

Description. — Le dérivé de la diphénylamine en question

$AzO^2 - C_6H_3(AzH^2) - AzH - C_6H_4 - OH$

bouilli avec du sulfure de carbone donne un composé présentant les propriétés des thiocarbamides et qui, par fusion avec le soufre et les sulfures, donne un colorant teignant le coton sans mordant en gris bleu, devenant bleu pur intense par un passage en peroxyde d'hydrogène.

Préparation de colorants noirs pour coton, par J. Levinstein et C. Menschiny, à Manchester. — (Br. anglais 18389. — 14 septembre 1901. — 7 août 1902.)

Objet du brevet. — Fusion avec le soufre et les sulfures alcalins d'un mélange de dinitrophénol et d'oxyazobenzène ou un composé analogue. Le dinitrophénol a déjà servi à la préparation de matières colorantes en le chauffant avec les sulfures et le soufre, soit en solution aqueuse ou en les fondant. Les colorants ainsi préparés sont ternes, au contraire, d'après le présent brevet, si on ajoute de l'oxyazobenzène, on arrive à un bleu-noir pur.

Perfectionnements dans la préparation de colorants sulfurés, par la Fabrique Weiler-teer-Meer, à Uerdingen. — (Br. anglais 19267. — 27 septembre 1901. — 7 août 1902.)

Objet du brevet. — Ebullition de la p-amidodinitrodiphénylamine avec une solution de soufre et de sulfures alcalins.

Description. — Les matières colorantes obtenues en faisant fondre le soufre et les sulfures alcalins avec la p-amidodinitrodiphénylamine

$AzH^2 - C_6H_4 - AzH - C_6H_3(AzO^2) - AzO^2$

diffèrent de ceux obtenus dans l'action du soufre et des sulfures en milieu aqueux.

Exemple : On fait bouillir 36 parties de la base avec 180 parties de sulfure de sodium cristallisé et 60 parties de soufre, 60 parties d'eau. Après 24 heures d'ébullition, le produit intermédiaire se sépare sous forme de masse résineuse et la solution prend une couleur violette. Au contraire, si on évapore au préalable l'eau et qu'on chauffe alors à 115-125°, la transformation en couleur se fait après un chauffage de 76 heures. La transformation est encore plus rapide si l'on ajoute de la glycérine.

Préparation de colorants sulfurés directs, par Aktiengesellschaft für Anilin Fabrikation. — (Br. anglais 22385. — 6 novembre 1901. — 7 août 1902.)

Objet du brevet. — Ebullition de l'indophénol ou du leucoindophénol avec une solution aqueuse de sulfure de sodium.

Description. — Dans le brevet français 284387, on a décrit des produits de la réaction des sulfures alcalins sur les indophénols par fusion. La réaction peut être effectuée avantageusement en opérant en solution aqueuse et en employant une proportion de soufre et de sulfure répondant à Na^2S^5.

Exemple : On chauffe au bain-marie pendant 24 heures, un mélange de 25 parties de sulfure de sodium, 17 parties de soufre, 5 parties d'eau et 5 parties de l'indophénol obtenu par oxydation de p-amidophénol et d'$\alpha_1\beta_1$-naphtylaminesulfonique. Il se dégage de l'hydrogène sulfuré et le colorant se dépose sous forme de précipité cristallisé foncé. Il teint le coton en vert bleu, devenant bleu pur par un traitement au peroxyde d'hydrogène.

Préparation de colorants sulfurés directs, par Aktiengesellschaft für Anilin Fabrikation. — (Br. anglais 22734. — 11 novembre 1901. — 7 août 1902.)

Objet du brevet. — Traitement de l'indophénol ou du leucoindophénol par le sulfure de sodium en solution alcoolique bouillante.

Description. — C'est la même réaction que celle du brevet précédent, mais ici la solution alcoolique contient le leuco dérivé du colorant. On peut le précipiter par le sel et oxyder en même temps par un courant d'air.

Préparation de dérivés sulfurés de la dialkylamidooxydiphénylamine et de produits intermédiaires, par Léopold Cassella et Cie, à Francfort. — (Br. anglais 20741. — 16 octobre 1901. 4 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Le produit venant de la fusion des dialkyl-p-amido-p-oxydiphénylamines avec le soufre et les sulfures est purifié en le transformant en dérivé bisulfitique soluble.

Description. — La fonte obtenue d'après le brevet anglais 16249 de 1900, est dissoute dans 300 litres d'eau froide et on ajoute une solution de bisulfite de soude jusqu'à ce qu'une goutte placée sur du papier à filtrer ne donne plus de coloration avec une goutte d'hypochlorite. On filtre et lave le précipité. Le précipité est traité à froid pendant 12 heures avec 250 litres de bisulfite, puis chauffé à 90°, on filtre, le composé bisulfitique du colorant pur se dissout par refroidissement, il cristallise sous forme d'aiguilles jaunes. Le colorant est régénéré dans ce produit intermédiaire par l'addition d'alcali.

Perfectionnements dans la préparation de colorants sulfurés, par Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 25650. — 16 décembre 1901. — 25 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Fusion du soufre et des sulfures alcalins avec la trinitrodiparahydroxydiphénylmétaphénylènediamine ou ses dérivés sulfonés.

Description. — Les auteurs ont déjà décrit les colorants obtenus en fondant avec le soufre et les sulfures, le produit de condensation de 2 molécules de p-amidophénol avec le dinitrochlorobenzène. On peut également employer le trinitrodichlorobenzène. Ce dernier produit s'obtient en nitrant le 1-3-dinitro-4-6-dichlorobenzène ou le dichlorobenzène. Le trinitrodichlorobenzène possède vraisemblablement la constitution :

AzO²
Cl —(benzene ring)
AzO² — — AzO²
Cl

Les colorants ainsi obtenus teignent le coton en noir-verdâtre devenant bleu par les oxydants alcalins.

Perfectionnements dans la préparation de colorants sulfurés, par Kalle et Cie. — (Br. anglais 21879. — 30 octobre 1901. — 2 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Préparations de colorants noirs en fondant avec les sulfures alcalins, des dérivés de la diphénylamine et un dérivé de la p-phénylènediamine.

Description. — Les colorants ainsi obtenus ne sont pas des mélanges, mais des produits uniques. On obtient les dérivés de la diphénylamine et de la p-phénylènediamine en partant des colorants azoïques.

Exemple : On met dans 500 litres d'eau, le colorant obtenu au moyen de 28 kilogrammes de p-nitraniline et 30 kilogrammes d'acide salicylique ; on ajoute 500 litres d'eau saturée de sel et on fait bouillir avec 100 kilogrammes de zinc en poudre. Après réduction on filtre, on ajoute 60 kilogrammes d'acétate de soude et chauffe à 90-95°, ensuite on introduit graduellement 80 kilogrammes de dinitrochlorobenzène. Le produit sec est alors traité par le soufre et les sulfures alcalins.

Préparation de colorants sulfurés bruns, par Kalle et Cie. — (Br. anglais 22222. — 3 novembre 1901. — 2 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Fusion de l'amidométatoluylènediamine avec le soufre et les sulfures alcalins.

Description. — Il n'est pas nécessaire pour cela d'isoler le dérivé amidé de la métatoluylènediamine, on peut fondre avec le soufre et les sulfures les azoïques obtenus en combinant une amine volatile à la m-phénylènediamine.

Les colorants ainsi obtenus ne nécessitent pas de traitement subséquent et ils peuvent être diazotés sur fibre et développés avec les naphtols.

Préparation de colorants contenant du soufre, par Badische Anilin und Soda Fabrik. — (Br. anglais 25809. — 17 décembre 1901. — 2 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Fusion des acides mono ou dinitrobenzylsulfoniques avec le soufre et les sulfures alcalins.

Ces colorants teignent le coton en jaune très solide à la lumière et au lavage.

Préparation de nouveaux colorants sulfurés, par Badische Anilin und Soda Fabrik.— (Br. anglais 25697. — 16 décembre 1901. — 9 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Condensation du p-amidophénol avec le 3-chloro-4-6-dinitrophénol et fusion du produit avec le soufre et les sulfures alcalins.

Description. — Le dinitrochlorophénol est obtenu en faisant agir les alcalis sur le 1-3-dinitro 4-6-dichlorobenzène, un Cl est remplacé par OH (*Körner Jahresberichte*, 1875, 323).

Préparation de colorants sulfurés, par la Fabrique de couleurs et d'extraits, ci-devant J.-R. Geigy. (Br. anglais 26448. — 27 décembre 1901. — 16 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Fusion de la diméthyl-p-amido-p-oxydiphénylaminesulfo avec le soufre et les sulfures en présence de sels de cuivre.

Description. — On prépare cette base en faisant réagir les sulfites neutres sur l'indophénol venant de la diméthylparaphénylènediamine. La fusion sulfurée se fait en présence de sulfate de cuivre.

Préparation de colorants noirs sulfurés, par la Fabrique Sandoz. — (Br. anglais 26465. — 27 décembre 1901. — 23 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Chauffage sous pression du dinitrophénol ou du nitroamidophénol avec une solution aqueuse d'hyposulfite alcalin.

Description. — Le colorant ainsi obtenu diffère de celui préparé d'après le brevet allemand 116354 par ses propriétés physiques.

Exemple : On dissout 92 kilogrammes de dinitrophénol dans 800 litres d'eau et 61 kilogrammes de

soude à 33 $^0/_0$ NaOH, puis 400 kilogrammes d'hyposulfite cristallisé. La solution est chauffée à l'autoclave à 160-165° pendant 6 à 10 heures en agitant. Le colorant se précipite en cristaux noirs, il teint le coton en noir intense.

Préparations de colorants, par Read-Halliday et Sons, à Huddersfield. — (Br. anglais 26520. — 28 décembre 1901. — 23 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Condensation du dinitrochlorobenzène avec l'acide amidonaphtolsufonique H ou B et fusion avec le soufre et les sulfures alcalins. Les colorants teignent le coton en noir.

Préparation de nouveaux colorants noirs, par Read-Halliday et Sons, à Huddersfield. — (Br. anglais 357. — 6 janvier. — 13 novembre 1902.)

Objet du brevet. — Condensation d'un dinitrochlorobenzène avec l'acide amidosalicylique et fusion avec le soufre et le sulfure.

Description. — L'acide amidosulfosalicylique décrit dans le brevet 2468 de 1899, qui possède la formule :

OH — COOR — SO^3H — AzH^2

est condensé avec le dinitrochlorobenzène et le produit de condensation est chauffé avec du soufre et les sulfures. Le colorant teint le coton en noir intense.

Préparation de p-amidotolyl-p-oxydiphénylamine et de colorants qui en dérivent, par L. Cassella et Cie. — (Br. anglais 58. — 1[er] janvier. — 4 décembre 1902.)

Objet du brevet. — Oxydation simultanée de l'o-toluidine et du p-amidophénol en proportions moléculaires et fusion du produit avec les sulfures alcalins.

Description. — L'oxyindamine formée est réduite par le sulfure de sodium et la base

CH^3
AzH^2 — ⬡ — AzH — ⬡ — OH

est fondue avec les polysulfures alcalins. Le colorant obtenu teint le coton non mordancé en bleu indigo.

Préparation de colorants sulfurés à l'aide de la nitrosotoluylènediamine, par L. Cassella. — (Br. anglais 2149. — 27 janvier. — 18 décembre 1902.)

Objet du brevet. — Fusion de la nitrosotoluylènediamine avec les sulfures alcalins, soit seule ou en présence de composés aromatiques carboxylés.

Description. — La nitrosotoluylènediamine chauffée avec les sulfures alcalins donne des colorants directs bruns, en additionnant des acides gras ou aromatiques (tartrique, citrique, phtalique, etc.), les nuances sont plus jaunes.

Perfectionnements dans la préparation de colorants sulfurés, par Chem. fabrik Sandoz. — (Br. anglais 7849. — 3 avril 1902. — 4 janvier 1903.)

Objet du brevet. — Préparation de colorants bruns en chauffant les dérivés alphylimidés ou nitrés des β-oxynaphtoquinones avec le soufre et les sulfures à des températures allant de 240 à 300°.

Description.— La condensation de l'acide 1-2-naphtoquinone-4-sulfonique avec les amines primaires fournit des dérivés alphylamidés de la forme générale :

O — OH — AzR.

Ces produits chauffés à haute température avec le soufre et les polysulfures donne des colorants sulfurés.

Préparation de colorants sulfurés, par L. Cassella et Cie. — (Br. anglais 4653. — 24 février 1902. 15 janvier 1903.)

Objet du brevet. — Préparation de colorants violets en chauffant l'indophénol obtenu avec le p-amidophénol et le xylénol ou le dérivé de la diphénylamine correspondant avec les sulfures alcalins.

Description. — La p-dioxydiphénylamine traitée par les sulfures alcalins, donne des colorants présentant peu d'affinité ; la p-oxyphényl-p-oxytotylamine se conduit de même ; au contraire, l'homologue supérieur donne des produits ayant une grande affinité pour le coton.

Le p-amidophénol oxydé avec le xylénol 1-4-5 donne l'indophénol puis la diphénylamine

CH^3
OH — ⬡ — HAz — ⬡ — OH
CH^3

Le colorant teint le coton en violet foncé solide.

TEINTURE ET IMPRESSION

Préparation de cuve d'indigo, par A. Whateley Playne et L.-W. Macdonald. — (Br. anglais 19312. 27 septembre 1901. — 31 juillet 1902.)

Objet du brevet. — Emploi pour monter une cuve d'indigo, d'un mélange intime d'indigo ou d'indigotine et de glycérine.

Description. — Pour empêcher le dépôt de l'indigo dans le fond de la cuve, ce qui d'après l'auteur produit des nuances inégales sur les pièces qu'on y plonge, il mélange l'indigo finement divisé avec de la glycérine qui a pour but de maintenir les produits en suspension pendant plus longtemps.

Les proportions sont les suivantes :

Indigo	20 parties.
Glycérine	10 »
Eau	70 »

B. — BREVETS AMÉRICAINS

Analysés par M. Jandrier.

MATIÈRES COLORANTES AZOÏQUES

Procédé d'obtention de nouvelles matières colorantes azoïques. Société pour l'industrie chimique, à Bâle. — (Br. américain 724078. — 7 novembre 1902. — 31 mars 1903.)

On fait réagir sur l'acide 2-5-7-amidonaphtolsulfonique du chlorure de nitrobenzoyle, il se forme un acide nitrobenzamidonaphtolsulfonique, qu'on transforme en dérivé amidé par réduction du groupe nitro. L'acide amidobenzamidonaphtolsulfonique formé est alors combiné en milieu alcalin avec des composés diazoïques aromatiques.

Les matières colorantes ainsi obtenues sont solubles dans l'eau, en bain alcalin ou neutre et salin, elles donnent sur coton non mordancées des teintes variant du rouge jaune au rouge bleu. Elles peuvent être diazotées sur filtre et combinées aux amines ou aux phénols en donnant des teintes rouges remarquables par leur éclat et leur solidité au lavage.

Matière colorante azoïque rouge. Farbwerke à Hœchst-s/M. — (Br. américain 724743. — 4 février. — 7 avril 1903.)

Cette matière colorante est obtenue en faisant réagir le diazo de l'acide para-nitranilinehomosulfonique sur le β-naphtol. Sous la forme de sel de sodium, c'est une poudre rouge à reflets bronzés, assez soluble dans l'eau chaude avec une coloration jaune rouge, mais difficilement soluble dans l'eau froide. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge bleu.

Matière colorante azoïque noire. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 725848. — 27 janvier. — 21 avril 1903.)

Cette matière colorante dérive d'un acide nitro-ortho-amidophénolorthonitroparasulfonique et du 1-5-dioxynaphtalène. Son sel de sodium est une poudre noire soluble dans l'eau avec une coloration violette et dans l'acide sulfurique à 66° Bé avec coloration noir verdâtre, tournent au rouge violet par addition de glace. En bain acide elle donne sur laine des teintes bleu violet qui tournent au noir intense sous l'action oxydante des sels de chrome.

Matière colorante azoïque violette. K. Œhler, Anilin und Anilinfarbenfabrik, Offenbach-s/M. — (Br. américain 724893. — 11 novembre 1902. — 7 avril 1903.)

Cette matière colorante est obtenue en combinant le tétrazodérivé d'une paradiamine avec 2 molécules de la glycine d'un acide aminonaphtolsulfonique de la formule générale :

$$C^{10}H^{4}\begin{cases}OH\\ AzH.\ CH^{2}.\ COOH\\ SO^{3}H\\ X\end{cases}$$

dans laquelle X représente, soit un atome d'hydrogène, soit un groupe sulfo.

Lorsqu'on emploie la glycine de l'acide 2-5-amido-naphtol-7-sulfonique de la formule :

SO^3H — (noyau naphtalénique) — $AzH.\ CH^2.\ COOH$, avec OH

on peut obtenir une matière colorante qui possède la formule :

$$\text{Benzidine}\begin{cases}\text{Glycine de l'acide 2-5-amidonaphtol-7-sulfonique}\\ \text{Glycine de l'acide 2-5-amidonaphtol-7-sulfonique}\end{cases}$$

qui se présente sous la forme d'une poudre brune facilement soluble dans l'eau avec une coloration violette qui devient plus rouge par addition de soude caustique. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleu pur qui teint le coton en violet brillant.

Matières colorantes substantives rouges et violettes. K. Œhler, à Offenbach-s/M. — (Br. américain 724894. — 11 novembre 1902. — 7 avril 1903.)

Ces matières colorantes sont obtenues au moyen des glycines d'acides amidonaphtolsulfoniques et des produits intermédiaires résultants de la combinaison de paradiamines avec des acides oxycarboxyliques de la série du benzène.

Les matières colorantes présentaient la constitution :

Benzidine < Acide salicylique / Glycine de l'acide 2-5-amidonaphtol-7-sulfonique

se dissout dans l'eau avec une coloration rouge qui tourne au brun par addition de soude caustique ; elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleu rougeâtre et teint en rouge solide le coton non mordancé.

Matière colorante azoïque noire. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 726695. — 27 janvier. — 28 avril 1903.)

Cette matière colorante dérive de l'acide orthoamidophénolparachloroorthosulfonique et de la 1-5-dioxynaphtaline.

Le sel de sodium est soluble dans l'eau avec une coloration violette, il se dissout dans l'acide sulfurique à 66° Bé avec une coloration bleu noir devenant vert noir par une petite addition de glace et rouge violacée sous l'action d'une plus grande quantité en même temps qu'il se forme un précipité brun violet. Cette matière colorante donne sur laine, en bain acide, des teintes violettes qui passent au noir intense sous l'action oxydante des sels de chrome.

Matières colorantes azoïques noires. Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 728021. — 20 juin 1902. — 12 mai 1903.)

On chauffe avec des acides minéraux (ou un acide aminosulfonique ?) des matières colorantes azoïques dérivées de l'acide 1-8-4-naphtylènediaminosulfonique, puis on combine avec un corps diazoamidé. Les matières colorantes azoïques ainsi obtenues sont solubles dans les alcalis et en bain acide, teignent la laine en noir.

Matières colorantes azoïques. Emile Fourneaux, à New-York. — (Br. américain 728388. — 16 septembre 1902. — 19 mai 1903.)

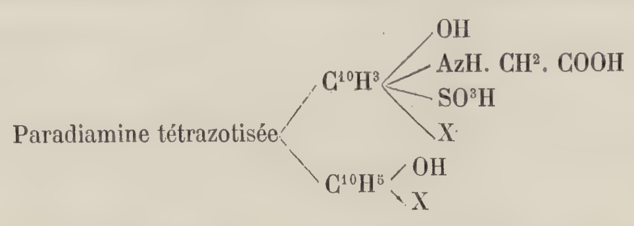
Ces matières colorantes azoïques peuvent être employées à la préparation de laques de pigments rouges, elles sont obtenues en mélangeants des quantités équimoléculaires d'un dérivé diazoïque, d'un composé nitrodiazoïque et d'une solution alcaline de β-naphtol. Une de ces matières colorantes, composée principalement de paranitrobenzol-azo-β naphtol se présente sous la forme d'une pâte gélatineuse, insoluble dans l'eau, mais pouvant néanmoins réagir rapidement sur les sels métalliques pour former des laques rouges très solides à la lumière.

Matière colorante azoïque. Emile Fourneaux, à New-York. — (Br. américain 728455. — 28 octobre 1902. — 19 mai 1903.)

On obtient une matière colorante azoïque pouvant servir à la préparation de laques et de pigments rouges en combinant le dérivé diazoïque de la paranitraniline avec un mélange renfermant du β-naphtol et d'autres substances phénoliques. On obtient ainsi des masses gélatineuses insolubles dans l'eau, mais pouvant réagir sur les sels métalliques pour former des laques rouges très solides à la lumière.

Matières colorantes diazoïques bleues. K. Œhler, Anilin und Anilinfarbenfabrik, à Offenbach-s/M. — (Br. américain 728477. — 11 novembre 1902. — 19 mai 1903.)

Ces matières colorantes diazoïques ont une constitution qui peut être représentée par la formule suivante :



X représentant soit un atome d'hydrogène, soit un groupe sulfo. Elles s'obtiennent en combinant à un naphtol le produit intermédiaire d'une paradiamine et d'une glycine d'un acide amidonaphtolsulfonique.

La matière colorante qui peut être représentée par la formule :

Dianisidine < Glycine de l'acide 1-8-amidonaphtol-3-6-disulfonique / β-naphtol

se présente sous la forme d'une poudre bleu noir se dissolvant dans l'eau avec une coloration bleue

tournant au rouge par addition de soude caustique. Par addition d'acide chlorhydrique à la solution aqueuse, il se forme des flocons violets. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré, avec une coloration bleu vert. Elle teint en bleu le coton non mordancé.

Matière colorante azoïque. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 727965. — 25 février. — 12 mai 1903.)

Cette matière colorante dérive de l'acide orthoamidophénolparasulfonique et de l'acide 1-5-dioxynaphtalène-3-sulfonique.

Le sel de sodium à l'état sec est une poudre brun noir, soluble dans l'eau et dans l'alcool avec une coloration violette, soluble dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleu noir, tournant au rouge violet par addition d'une petite quantité de glace. Elle donne sur laine, en bain acide, des teintes bleu rouge passant au noir sous l'action des bichromates.

Matière colorante azoïque. Farbenfabriken, à Elberfed. — (Br. américain 727966. — 25 février 12 mai 1903.)

Cette matière colorante dérive de l'acide orthonitroorthoamidophénolparasulfonique et de l'acide 1-7-amidonaphtol-4-sulfonique.

Le sel de sodium à l'état sec est une poudre brun noir, soluble dans l'eau avec une coloration bleu violet et dans l'acide sulfurique à 66° Bé avec une coloration rouge, passant au jaune rouge par addition d'une petite quantité de glace, tandis qu'une plus grande quantité produit un précipité jaune rouge. En bain acide, elle donne sur laine des teintes bleues qui passent au noir sous l'action des bichromates.

Matière colorante azoïque noire. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 727967. — 3 mars. 12 mai 1903.)

Cette matière colorante dérive de l'acide orthoamidophénolparasulfonique et du 2-6-amidonaphtol.

Le sel de sodium à l'état sec est une poudre brun noir, soluble dans l'eau et dans l'alcool avec une coloration rouge violacé, soluble dans l'acide sulfurique à 66° Bé avec une coloration rouge ; dans cette solution une addition de glace produit un précipité brun rouge. En bain acide, elle donne sur laine des teintes violet rouge, passant au noir sous l'action oxydante des bichromates.

Matière colorante azoïque. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 727962. — 16 février. 12 mai 1903.)

Cette matière colorante dérive de l'acide orthoamidophénolparasulfonique et le 2-6-dioxynaphtalène. A l'état sec, le sel de sodium se présente sous la forme d'une poudre brun noir, soluble dans l'eau et l'alcool avec une coloration violette, soluble dans l'acide sulfurique à 66° Bé avec une coloration rouge bleuâtre, tournant au violet par addition d'une petite quantité de glace. En bain acide, elle donne sur laine des teintes bleu rouge passant au noir sous l'action oxydante des bichromates.

Matière colorante azoïque. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 727963. — 16 février. 12 mai 1903.)

Cette matière colorante dérive de l'acide orthoamidophénolparasulfonique et du 1-7-amidonaphtol. A l'état sec, le sel de sodium se présente sous la forme d'une poudre brun noir, soluble dans l'eau et dans l'acide sulfurique à 66° Bé avec une coloration rouge bleuâtre. En bain acide, elle teint la laine en violet. Cette coloration passe au noir sous l'action oxydante des bichromates.

Matière colorante azoïque. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 727964. — 16 février. — 12 mai 1903.)

Cette matière colorante dérive de l'acide orthoamidophénolorthonitroparasulfonique et du 1-7-amidonaphtol. A l'état sec, le sel de sodium se présente sous la forme d'une poudre brun noir, soluble dans l'eau et l'alcool avec une coloration bleue. soluble dans l'acide sulfurique à 66° Bé avec une coloration rouge bleuâtre, passant au rouge jaunâtre sous l'action d'une petite quantité de glace, tandis qu'une plus grande quantité produit un précipité bleu rouge. Elle donne sur laine, en bain acide, des teintes bleues qui passent au noir sous l'action des bichromates.

Matière colorante azoïque. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 729601. — 7 mars. — 2 juin 1903.)

Cette matière colorante dérive de l'acide orthoamidophénolparasulfonique et du 1-5 amidonaphtol, son sel de sodium se présente sous la forme d'une poudre noirâtre. soluble dans l'eau et dans l'alcool avec une coloration violet rouge. Dans l'acide sulfurique à 66° Bé elle se dissout avec une coloration violette, l'addition de glace provoque la formation d'un précipité brun rouge. En bain acide elle donne sur laine des teintes brun violet qui passent au noir sous l'action oxydante des sels de chrome.

Matière colorante azoïque jaune. Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst s/M. — (Br. américain 731670. — 11 avril. — 23 juin 1903.)

Cette matière colorante résulte de la combinaison de l'acide diazoorthoamidoparasulfobenzoïque avec la phénylméthylpyrazolone. A l'état sec elle se présente sous la forme d'une poudre jaune, difficilement soluble dans l'eau froide mais se dissolvant très facilement à chaud. Elle est particulièrement propre à la teinture du papier et la production de laques insolubles résistant bien aux acides, à la chaux et à la lumière.

Matière colorante azoïque violet bleu. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 731460. — 31 mars. — 23 juin 1903.)

Cette matière colorante dérive de l'acide 1-8 dioxynaphtalène 3-6 disulfonique et de la chloropara-

phénylènediamine ; elle renferme l'atome de chlore en position méta par rapport au groupement azoïque. Le sel de sodium à l'état sec se présente sous la forme d'une poudre grisâtre, se dissolvant dans l'eau avec une coloration violet rouge qui tourne au rouge par addition de dissolutions faibles d'ammoniaque, de soude caustique ou d'acide sulfurique ; elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration violet rouge qui passe au rouge jaunâtre par addition d'une petite quantité de glace. En bain acide elle teint la laine en bleu violacé, solide à la lumière.

Matière colorante basique bleue. Emile A. Fournaux, à New-York. — (Br. américain 726667. — 10 mars. — 28 avril 1903.)

Une solution acide et refroidie d'une diméthylphénosafranine asymétrique est traitée par le nitrite de sodium, 1/2 molécule pour 1 molécule de base ; la solution neutre ou légèrement acide du produit intermédiaire obtenu est abandonnée à la température ordinaire ou est portée à l'ébullition.

La matière colorante obtenue se présente sous la forme d'une poudre violette facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool, se dissolvant dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration jaune vert tournant au bleu par dilution. Si une solution de la matière colorante est traitée par le zinc en poudre et l'acide acétique, la solution devient jaune et fluorescente ; cette solution abandonnée à l'air prend une teinte carmin qui passe au bleu violacé.

Matière colorante bleue. Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Brüning, à Hoechst s/M. — (Br. américain 727389. — 2 octobre 1902. — 5 mai 1903.)

Le sel de sodium de l'anthrachrysone est traité par des éthers sulfuriques dialkylés. Ensuite on sulfone, transforme en dérivé dinitré et réduit les acides sulfonés, dinitrés ainsi obtenus. A l'état sec et sous forme de leur sel de sodium ces matières colorantes se présentent sous la forme de poudres cristallines bleues, solubles dans l'eau avec une coloration bleu pur. Solubles dans l'acide sulfurique avec une coloration jaune orange devenant bleue par dilution. En bain acide, elles teignent en bleu la laine non mordancée.

Procédé de teinture et d'impression en noir d'aniline. F. Cleff, à Ranenthal. — (Br. américain 727292. — 20 janvier. — 5 mai 1903.)

Les fibres sont exposées à l'action de l'acide formique. Les solvants, épaississants et oxydants usuels sont simultanément employés.

MATIÈRES COLORANTES SULFURÉES

Matière colorante sulfurée bleue. L. Cassella et Cie, Francfort. — (Br. américain. — 25 octobre 1902. — 17 mars 1903.)

Cette matière colorante est obtenue en chauffant avec des polysulfures la phénylamidooxydiphénylamine de la formule.

$$C^6H^5AzH - C^6H^4 - AzH - C^6H^4 - OH.$$

Elle se dissout dans l'eau additionnée de sulfures alcalins avec une coloration bleu vert et dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleue intense. Elle donne sur coton non mordancé des teintes indigo solides au lavage, aux acides et à la lumière.

Matière colorante sulfurée brune. Kalle et Cie, à Biebrich. — (Br. américain 723442. — 8 janvier 1902. — 24 mars 1903.)

On obtient une matière colorante substantive brune en introduisant dans un mélange fondu de soufre et de sulfure de sodium (110-120° C.) des dérivés amidés de la métatoluylènediamine, chauffant jusqu'à 200-220° C. et maintenant cette température jusqu'à dessication complète de la masse.

Cette matière colorante donne sur coton des teintes brunes solides à la lumière et résistant au savon, pouvant être diazotées sur fibre. Elle est facilement soluble dans l'eau et dans l'acide sulfurique concentré, insoluble dans l'alcool.

Matières colorantes sulfurées bleues. Société pour l'industrie chimique, à Bâle. — (Br. américain 727387. — 7 mars — 5 mai 1903.)

Ces matières colorantes sont obtenues en faisant réagir les polysulfures alcalins sur les produits de condensation des nitrosophénols sur des dérivés aromatiques amidés.

La matière colorante obtenue en traitant par les sulfures alcalins la phénylparamidoparaoxydiphénylamine se présente à l'état sec sous la forme d'une poudre bleue facilement soluble dans l'eau en présence d'un sulfure alcalin et donne sur coton des teintes bleu indigo, résistant bien aux acides, au foulage et à la lumière.

Matière colorante sulfurée bleue. Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst s/M. — (Br. américain 728623. — 3 mars. — 19 mai 1903.)

On chauffe avec du soufre et du sulfure de sodium, en présence d'un solvant, une dialkylparamidoparaoxymétamétadichlorodiphénylamine. En bain de sulfure alcalin, cette matière colorante teint en bleu le coton non mordancé.

Matière colorante sulfurée vert olive. K. Œhler, Anilin und Anilinfarbenfabriken, à Offenbach s/M. — (Br. américain 729874. — 3 mars. — 2 juin 1903.)

Cette matière colorante est obtenue en fondant avec du soufre du sulfure de sodium et du chlorure de zinc de la diformyl-métaphénylènediamine. Elle se présente sous la forme d'une masse noire cas-

sante, pouvant être facilement pulvérisée. Elle se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration vert sale et dans l'eau avec une coloration jaune verdâtre. Par addition d'acide chlorhydrique à cette solution on obtient un précipité brun jaunâtre qui est soluble dans une lessive de soude diluée et dans l'ammoniaque.

Matière colorante sulfurée verte. Schœllkopf, Hartfort et Hanna, à Buffalo N.-Y. — (Br. américain 731669. — 30 septembre 1902. — 23 juin 1903.)

Dans une des revendications, cette matière colorante serait obtenue en faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique le produit résultant de la fusion d'un mélange de chlorhydrate d'amidoazobenzène et de paraamidophénol avec du soufre et du sulfure de sodium ; dans une autre il n'y a pas d'amidophénol mentionné, mais on a ajouté un sel de cuivre dont l'acide n'est pas indiqué. Cette matière colorante est à peu près insoluble dans une solution aqueuse de carbonate de sodium. Elle se dissout avec une coloration verte dans le sulfure de sodium.

ANTHRACÈNE

Matières colorantes anthracéniques vertes. Badische, Anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 723125. — 1er novembre 1901. — 17 mars 1903.)

Ces matières colorantes peuvent être obtenues en condensant avec des amines aromatiques des produits de condensation halogénés et de corps nitroanthraquinoniques et d'amines aromatiques sulfonées et en sulfonant ensuite le composé ainsi formé.

On condense par exemple la paratoluidine avec une sulfanilidoanthraquinone halogénée et on sulfone. La nouvelle matière colorante obtenue se dissout dans l'eau avec une coloration verte et avec une coloration bleue dans l'acide acétique glacial et dans l'alcool. Elle donne une coloration violette avec l'acide sulfurique concentré. Si on pousse plus loin la sulfonation elle devient de plus en plus soluble dans l'acide acétique glacial ou l'alcool. Sous sa forme mono ou polysulfonée elle donne des teintes vertes sur la laine mordancée au chrome.

Matières colorantes anthracéniques. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 729073. — 17 février. — 26 mai 1903.)

Ces matières colorantes sont obtenues en sulfonant des dérivés de l'anthraquinone qui sont probablement des dérivés d'oxazines obtenus en faisant réagir des oxydants sur des α-alphylamidoanthraquinones contenant un groupe hydroxyle en position ortho par rapport au groupe alphylamido.

Les sels alcalins de ces acides sulfonés sont solubles dans l'eau avec des colorations variant du violet au bleu verdâtre, elles sont à peu près insolubles dans les acides étendus et donnent sur laine non mordancée des teintes bleues et des teintes vertes sur la laine mordancée au chrome.

Matières colorantes vertes dérivées de l'anthraquinone. Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Bruning, à Hœchst. s/M. — (Br. américain 734325. — 18 avril. — 21 juillet 1903.)

Ces matières colorantes sont obtenues en traitant les dialphylamidodioxyanthraquinones par des agents sulfonants. Celle obtenue en traitant de cette façon la diparatoluido-dioxyanthraquinone est soluble dans l'eau avec une coloration verte et dans la soude caustique étendue avec une coloration bleue. Elle teint en vert la laine non mordancée et en jaune vert la laine mordancée au chrome.

C. — BRÉVETS FRANÇAIS

Analysés par M. Thabuis

Procédé de production de p-alphylamido-p-oxydiphénylamine, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, rep. par Armengaud, jeune. — (Br. 323202. — 23 juillet. — 31 octobre 1902. — 27 février 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à réduire les produits que l'on obtient par l'oxydation simultanée de la p-amidodiphénylamine avec des phénols ou des amidophénols ou de la diphénylamine ou de leurs homologues.

Description. — Exemple : Faire dissoudre 18 kilogrammes de p-amidodiphénylamine dans 300 litres d'eau et 12,5 kil. d'acide chlorhydrique à 20° Bé , ajouter une solution de 9,4 kil. de phénol dans 200 litres d'eau et 60 kilogrammes d'acide acétique à 50 %. Après oxydation, alcaliniser faiblement avec du carbonate sodique, puis ajouter 7 kilogrammes de sulfure de sodium, chauffer quelques heures à 40-50°, porter au bouillon et filtrer bouillant, par refroidissement la phénylamidooxyphénylamine cristallisée.

Procédé de préparation de matières colorantes soufrées teignant le coton en vert, par Kalle et Cº, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 323489. — 4 août. — 11 novembre 1902. — 7 mars 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire fondre la p-oxyphénylthio-urée ou p-oxythiocarbamine avec du soufre et du sulfure de sodium.

Description. — Exemple : Dans 80 kilogrammes de sulfure de sodium 48 kilogrammes de soufre sont introduits à environ 140° C., 16,8 kil. d'oxyphénylthio-urée. On élève graduellement la température à

180° C. On dessèche à cette température et l'on pulvérise. On peut utiliser directement le produit, ou le purifier par dissolution dans l'eau, précipitation par l'acide chlorhydrique et introduction d'air. On peut débarrasser la solution d'une partie de son soufre par addition d'acide chlorhydrique, puis précipitation de la matière colorante par le sel.

Procédé de préparation de matières colorantes soufrées teignant le coton directement, par Kalle et C°, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 323490. — 4 août. — 11 novembre 1902. — 7 mars 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fondre les dithio-urées des diamines aromatiques avec du soufre et du sulfure de sodium à des températures de 190 à 280°.

Description. — Ajouter à une masse fondue à 160° de 80 kilogrammes de sulfure de sodium et 30 kilogrammes de soufre, 24 kilogrammes de m-phénylènediaminedithio-urée, puis porter à 200°. On dessèche à cette température, après refroidissement on pulvérise.

Procédé pour la production de nouveaux colorants monoazoïques, par Société anonyme des produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 323808. — 18 août. — 21 novembre 1902. — 16 mars 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à combiner les dérivés diazoïques des acides o-amidophénolsulfoniques des acides o-amidooxybenzylsulfoniques, les groupes amido et oxy étant en ortho, ou de leurs dérivés avec les dioxynaphtalines 1 : 5, 1 : 7, 2 : 6, les amido 1 : 7 et les acides monosulfoniques qui dérivent de ces composés.

Description. — *Exemple* : Diazoter 19 kilogrammes d'acide o-amidophénol-p-sulfonique, puis faire couler le diazo dans un mélange de 16 kilogrammes de dioxynaphtaline 1 : 6 très divisé avec de l'eau glacée, ajouter de la soude jusqu'à réaction faiblement alcaline. Après réaction, précipiter par le sel la liqueur acidulée par le sel. La matière colorante ainsi obtenue teint la laine en bain acide en violet rougeâtre virant au noir par traitement aux composés chromés.

Production de dérivés halogénés de l'indigo, par Société Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 323977. — 25 août. — 26 novembre 1902. — 19 mars 1903.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation de dérivés halogènes de l'indigo au moyen des halogènes en présence d'acides minéraux.

Description. — Faire une pâte avec 262 kilogrammes d'indigo, 200 kilogrammes d'acide bromhydrique à 1,52 de densité, ajouter en refroidissant 320 kilogrammes de brome dissous dans 1 000 kilogrammes d'acide bromhydrique. On obtient ainsi le dérivé bibromé.

Procédé pour la préparation de solutions diazoïques stables, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 323981. — 25 août. — 26 novembre 1902. — 19 mars 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter à la solution diazoïque certains sels appropriés tels que $NaSO^4$ cristallisé, $MgSO^4$, KCl, AzH^4Cl, $KAzO^3$, etc.

Description. — *Exemple* : On verse 14 kilogrammes de p-nitraniline dans 37 litres d'eau bouillante et 33 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 20° Bé. On ajoute 150 litres d'eau à 10° C et à ce liquide qui marque 20° C. on introduit 52 kilogrammes de sulfate de sodium cristallisé ce qui fait descendre la température à 8° C. Lorsqu'on diazote avec une solution fraîchement préparée de 7 kilogrammes de nitrite dans 94 kilogrammes d'eau à 12° C. la température monte à 14° C.

Procédé de fabrication des éthers de l'anthrachrysone dialcoylés et de ses acides nitro et amidosulfoniques, par Compagnie parisienne de couleurs d'aniline, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 324349. — 10 septembre. — 9 décembre 1902. — 28 mars 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le sel de soude de l'anthrachrysone avec des éthers dialcoylsulfuriques, puis à sulfoner avec l'acide sulfurique fumant, ensuite à nitrer l'acide sulfonique, à réduire le dérivé nitré obtenu. Ces colorants teignent la laine non mordancée, en bleu sur bain acide.

Procédé de fabrication de laques d'aniline, par Hanappier et Maillard, rep. par Chassevent. — (Br. 324974. — 4 octobre. — 30 décembre 1902. — 15 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer des laques d'aniline au moyen de gomme adragante ; de gélatine rendue inattaquable par l'eau et l'humidité, de couleur d'aniline et de carbonate de chaux.

Procédé pour isoler et utiliser la méthylcétone-o-nitro-β-phényllactique, par Kalle et C°, rep. par Dony. — (Br. 325109. — 11 août 1902. — 5 janvier 1903. — 18 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le produit de la réaction de l'aldéhyde benzoïque o nitré et de l'acétone avec la soude par la solution aqueuse des sels alcalins des acides sulfoniques des hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques avec des acides sulfoniques, des alcools ou phénols de ces séries et à retirer après filtration de la cétone, soit par évaporation, soit par précipitation avec des sels neutres, soit par l'extraction au moyen de dissolvants.

Description. — Le produit de la réaction obtenu avec 15 kilogrammes d'o-nitrobenzaldéhyde, d'acétone et de lessive de soude est chauffé après élimination de l'acétone par distillation avec une solution aqueuse concentrée de 45 kilogrammes d'α-naphtalinesulfonate de sodium en agitant. On élève la température à 50°-70° C., puis on filtre, etc.

Production d'un colorant bleu contenant du soufre, par Société Aktiengesellschaft für Anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 325639. — 27 octobre 1902. — 26 janvier 1903. — 4 mai 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer la p-dioxyphénylamine avec du soufre à une température supérieure à 180° C.

Description. — *Exemple :* Chauffer à 236° C. 10 parties de dioxydiphénylamine avec 25 parties de soufre. Quand l'hydrogène sulfuré ne se dégage plus on cesse de chauffer et l'on pulvérise.

Procédé de préparation de quelques produits de la série de l'indophénol, par Société Aktiengesellschaft für Anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 326088. — 4 novembre 1902. — 15 mai 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer les indophénols au moyen de p-amidophénol-p-amido-o-crésol, p-amido-m-crésol ou de p-amido-o-chlorophénol, d'un côté, du phénol, du m-crésol ou o-crésol, de l'autre, en oxydant simultanément ces substances au moyen d'un oxydant alcalin à une température inférieure à 0°.

Description. — *Exemple :* Prendre 14,6 kil. de chlorhydrate de p-amidophénol, 70 kilogrammes d'eau, faire dissoudre, puis ajouter une solution de 9,4 kil. de phénol dans 3,9 kil. de soude caustique à 4° Bé . On mélange avec une solution d'hypochlorite correspondant à 3,2 kil. d'oxygène actif. Dans un récipient suffisant verser du sel marin en quantité telle que toute la masse finale en contienne 25 à 30 %. On ajoute enfin de la glace finement broyée jusqu'à ce que la température soit à — 14 — 18°. On verse alors la solution alcaline de p-amidophénol et de phénol dans la solution oxydante et on remue vivement. L'oxydation est presque instantanée et l'indophénol se précipite.

Procédé de fabrication de colorants d'hypourates des métadiamines, par Société Chemische Fabriken vormals Weiler Ter Meer, rep. par Faber. — (Br. 326113. — 5 novembre 1902. — 12 février. — 16 mai 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire fondre avec du soufre et des sulfures alcalins les hypourates obtenus en faisant réagir le sulfure de carbone sur une solution alcoolique de m-diamine.

Description. — *Exemple :* 15 parties d'hypourate de m-phénylènediamine obtenu par l'action de 1 molécule de sulfure de carbone sur une solution alcoolique de 1 molécule de m-phénylènediamine sont fondues avec 75 parties de sulfure de sodium cristallisé, 25 parties de soufre plus 25 parties d'eau. Après solidification de la masse fondue, on chauffe pendant quelques heures à 210 C. jusqu'à solution diluée dont l'eau teigne le coton en vert olive.

Production de nouveaux dérivés contenant de l'azote de la série de l'anthracène, par Société anonyme de produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 326122. — 5 novembre 1902. — 12 février. — 16 mai 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter par des oxydants les α-alphylamineanthraquinones ou leurs dérivés qui contiennent un groupe hydroxyle en O par rapport au groupe alphylamidé.

Description. — *Exemple :* 10 kilogrammes de 1-phénylamido-2-oxyanthraquinone sont introduits dans 100 à 200 kilogrammes d'acide acétique glacial chauffé à l'ébullition ; faire couler une solution d'acide chromique à 3 % jusqu'à ce que la couleur vire au violet. Après refroidissement on sépare par filtration.

Préparation des indigos dérivés de la benzine et de la naphtaline et produits intermédiaires, par Dreyfus, à Bâle. — (Br. 326168. — 8 novembre 1902. — 13 février. — 18 mai 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à préparer les indigos benzéniques ou naphtaliques en traitant l'α ou la β-α-naphtylisatinenaphtalide ou les dérivés analogues du benzène par une solution de sulfure d'ammonium contenant du soufre.

Description. — *Exemple :* On prépare d'abord, par exemple, la β-hydrocyanocarbodinaphtilimide. On mélange 6 parties de thiocarbonaphtalide avec de l'alcool pour faire une pâte, puis une solution bouillante de 6,9 p. de nitrate de plomb dans de l'eau ; 2° 24 parties de carbonate de chaux en suspension dans l'eau ; 3° une solution de 1,5 p. de cyanure de potassium dans 6 parties d'eau. On chauffe le mélange en agitant à 60-65° C. Après 2 heures environ la réaction est terminée et par refroidissement on obtient un précipité de β-hydrocarbodinaphtylimide jaune clair dans 15 parties d'acide sulfurique chauffé à 25-30° C. ; on agite, élève à 40° C., puis, quand la réaction est terminée, on laisse refroidir et l'on verse dans la glace. 1 partie de la β-α-naphtylisatinephtalide est traitée par 2 parties de solution de sulfure d'ammonium contenant 6 parties de sulfure d'hydrogène par 100 parties de solution aqueuse. On obtient ainsi l'indigo.

Production de matières colorantes dérivées de l'anthraquinone, par Société anonyme des produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 326204. — 8 novembre 1902. — 14 février. — 19 mai 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les α-oxyanthraquinone comme, par exemple, l'érythrooxyanthraquinone, l'anthrarufine et la chrysazine par des agents de sulfonation. On obtient des sulfos dont le groupe sulfoné se trouve en β et en α. Ils sont d'abord en β, puis par sulfonation plus énergique en position α.

Description. — *Exemple :* On chauffe un mélange de 20 kilogrammes d'érythrooxyanthraquinone et de 120 kilogrammes d'acide sulfurique fumant à 25 % de SO^3 à la température de 110-120° C. jusqu'à ce que l'on ne puisse plus déceler d'acide β-monosulfonique qui se produit d'abord, ce qui a lieu au bout de 1 heure et demie à 2 heures. La solution du disulfo est rougie dans les alcalis. On verse le produit dans la glace et on précipite le disulfo par le chlorure de potassium.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis

TEINTURE. — APPRÊT. — IMPRESSION. — PAPIER PEINT

Procédé de production d'impressions indélébiles au moyen de couleurs sulfurées sur des tissus de coton, par Weiss, rep. par Brandon. — (Br. 317507. — 2 janvier. — 26 mai 1902.)

Objet du brevet. — Procédé d'impression et de fixations indélébiles de couleurs sulfurées consistant en ce que les matières sont dissoutes ou en suspension dans un épaississant alcalin, capable de merceriser les fibres sans rétrécissement et en ce que l'on ajoute du soufre précipité ou combiné qui produit des sulfites au passage de la vapeur en favorisant la fixation.

Description. — *Exemple* : 100 grammes de colorant, 150 grammes d'eau, 150 de lessive épaisse faite avec 3 kilogrammes d'amidon, 1 kilogramme d'amidon grillé, 10 kilogrammes d'eau, 80 kilogrammes de lessive de soude à 40° Bé.

Procédé permettant de rendre imperméables les matières textiles et de les colorer par incorporation de sels métalliques précipités dans leur teinture, par Leclercq. — (Br. 317679. — 14 janvier. — 31 mai 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à imprégner les textiles d'une solution d'un sel d'alumine de fer, de cuivre, de chrome, etc. selon la couleur que l'on veut obtenir, et à les passer ensuite dans une combinaison de sang, de carbonate de soude, de cire végétale, puis dans un bain d'un sel d'alumine, de fer, de cuivre, de chromate, etc.

Perfectionnements apportés à la préparation de substances pour la teinture au bain d'indigo, par Playne et Mac Donald, rep. par Chassevent. — (Br. 317722. — 13 janvier. — 3 juin, publié le 23 septembre 1902). (Patente anglaise de 14 ans du 2 septembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi d'indigo qui a été intimement broyé en présence de la glycérine.

Description. — *Exemple* : Indigo ou indigotine 2 parties ; glycérine 10 parties ; eau 10 parties.

Procédé pour produire des dessins sur des étoffes de laine dont la surface est formée totalement ou en partie de fibres végétales, par Jegler, rep. par Gudman. — (Br. 318427. — 5 février. — 24 juin. — 16 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à précipiter un dessein sur la surface d'une étoffe trempée dans un acide et à neutraliser certaines parties, puis à carboniser de manière à détruire la partie végétale non alcalinisée.

Perfectionnements apportés à la préparation de bains d'indigo employés en teinture, par Playne et Mac Donald, rep. par Chassevent. — (Br. 318678. — 14 février. — 2 juillet. — 23 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé de préparation d'un bain d'indigo pour la teinture consistant à mélanger du zinc (ou autre réactif équivalent) avec du bisulfite de soude en proportion réglée ; à faire bouillir ensuite le mélange avec une solution d'alcali de force proportionnée à la quantité de zinc et d'indigo, à amener le liquide clair dans la cuve de teinture au-dessous de la surface de l'eau chaude qui s'y trouve, à ajouter ensuite l'indigo ou l'indigotine à la liqueur prise dans la dite cuve, à ramener le mélange filtré à la cuve et à faire bouillir la liqueur de la cuve.

Voici un tableau indiquant les proportions des différents ingrédients.

Indigo	Pâte d'indigo	Eau	Carbonate de soude sec	Poudre de zinc	Bisulfite à 33° B.	Etoffe à teindre en une trempe
0,2 kil.	2	7000	0,25	7,4	44,5	100
2 »	10	—	2,5	11	66	—
4 »	20	—	7	15	90	—
5 »	20	—	8	17	102	—
8 »	40	—	16	20	132	—
10 »	50	—	18	27	162	—
20 »	100	—	45	47	202	—

Impression sur fibres végétales des colorants contenus dans le brevet 309503 du 29 mai 1901 et son cert. d'add. du 10 juillet 1901, par Badische Anilin und soda fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 313772. — 24 août. — 11 décembre 1901.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à imprimer les dits colorants en présence d'alcalis avec ou sans réduction et à vaporiser ensuite, ou à imprimer le colorant mélangé à un réducteur, mais sans alcali, puis à passer la marchandise en bain alcalin.

Description. — *Exemple* : 56 grammes de gomme, 56 grammes de dextrine, 188 d'eau, 54,6 de lessive de soude à 45° B , 50 de chlorure d'étain ou d'oxyde stanneux, 100 du colorant sous forme de pâte à 10 %. Imprimer sur étoffe qu'il est bon d'huiler préalablement, vaporiser au Mather Platt à la vapeur humide, 5 à 10 minutes On peut remplacer les sels d'étain par du glucose, de l'hydrosulfite ou réducteurs semblables. On peut aussi avant d'imprimer imprégner l'étoffe d'un agent réducteur.

Cert. d'add. au brevet précédent. — (Br. 313772. — 26 décembre 1901. — 14 mars 1902.)

Objet du brevet. — Appliquer le procédé aux colorants du cert. d'add. du 19 décembre 1901 au brevet 309503.

Procédé servant à diminuer l'affinité des fibres animales pour la teinture, par BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, rep. par BLÉTRY. — (Br. 318741. — 17 février. — 4 juillet. — 25 novembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre la laine bien sèche à l'action de l'acide sulfurique à 60-62° Bé. pendant 2 à 5 minutes à 20°C. On peut remplacer l'acide sulfurique par un hypochlorite surtout pour la mi-laine. On prend, par exemple, 10 kilogrammes de laine, 300 litres d'eau, 9 litres d'hypochlorite à 4°B, on manœuvre, laisse une heure, puis on rince Après avoir opéré de cette façon, on peut ne pas rincer, on trempe une demi-heure à une heure dans un bain de 500 grammes de chlorure d'étain dans 300 litres d'eau. Ces deux exemples s'appliquent à la laine passée en bain alcalin.

Procédé d'ensimage et d'apprêt applicable aux matières textiles, par JEAN, rep. par MARILLIER et ROBELET. — (Br. 318956. — 26 février. — 8 juillet. — 30 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de caséine sèche ou hydratée, mélangée ou non à des liquides ensimeurs.

Description. — Exemple : Caséine 16, savon 8, carbonate de soude ou autre 2, huile minérale ou autre 60, matière pesante 200. On chauffe à 50° pour l'emploi ; pour 1800 kilogrammes de matière, il faut 300 litres de bain. Pour apprêt chargé, on prend caséine 12, huile minérale 2, savon 4, kaolin 70, eau 200, carbonate de soude 1500.

Procédé d'impression des colorants sulfurés, par FABRIQUE DE PRODUITS CHIMIQUES DE THANN et MULHOUSE, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 319504. — 11 mars. — 24 juillet. — 14 novembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé d'impression des colorants soufrés, précipités et débarrassés préalablement de tout sulfure alcalin, mais contenant du soufre libre en les imprimant avec des carbonates et bicarbonates alcalins, au besoin, en additionnant d'un réducteur et en vaporisant ensuite.

Description. — Exemple : 15 grammes indigo katigène B. extra en pâte, 50 grammes d'épaississant, 10 grammes de bicarbonate de sodium et 25 grammes d'eau. On peut ajouter au bain de l'hyposulfite, du xanthate, du glucose, du formiate de soude, etc.

Perfectionnements dans les procédés pour empêcher la production et effectuer l'enlevage de couleurs dans les produits textiles, par KNECHT, rep. par DANZER. — (Br. 319543. — 13 mars. — 25 juillet. — 14 novembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de sels titaneux, pour l'enlevage, dans une proportion ne dépassant pas 5 % du poids de la marchandise à traiter.

Description. — Exemple : 100 grammes d'épaississant de dextrine, 145 grammes de chlorure titaneux, 2 à 10 grammes de sulfocyanure d'ammonium. On imprime, fait sécher, traite à la vapeur pendant 2 minutes.

Procédé de production de solutions acides de leucoindigo, par BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, rep. par BLÉTRY. — (Br. 320259. — 7 avril. — 13 août. — 5 décembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire des solutions acides de leuco-indigo avec de l'acide borique pour teindre la laine.

Description. — Exemple : *a) Cuve-mère.* Délayer 10 kilogrammes indigo à 20 %, 4, 5 litres de soude caustique à 25° B., 30 litres de solution concentrée d'hyposulfite, faire 70 litres avec de l'eau à 50°. *b) Bain de teinture.* 12 mètres cubes d'eau à 50°, 20 litres de cuve-mère, 3,3 kil. d'acide borique, manœuvre laissée pendant 20 à 30 minutes.

Procédé pour produire des teintes plus foncées de la même couleur que celle du fond dans la fabrication des papiers de couleur à dessins et préparation employée à cet effet, par SCHMIEDEL, rep. par MARILLIER et ROBELET. — (Br. 320286. — 8 avril. — 14 août. — 6 décembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire une couleur de fond sur les endroits qu'il s'agit de rendre plus foncés, par application d'un liquide séchant rapidement, consistant en une solution de résine.

Description. — Exemple : 30 parties de colophane, 8 parties d'alcool, 3 parties de glycérine.

Procédé de fixation de la viscose sulfocarbonate de cellulose sur les tissus textiles et autres, par FIELDING. — (Br. 320478. — 18 avril. — 19 août. — 12 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à imprégner par placage ou calandrage les marchandises de viscose à 10 % de cellulose, neutraliser l'acali par des bisulfites, sécher et vaporiser.

Production de cuves à l'hydrosulfite, par BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK, rep. par BLÉTRY. — (Br. 320509. — 19 avril. — 19 août. — 12 décembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner les cuves à l'hydrosulfite : 1° d'amidon, de colle de gomme, de matières protéiques ; 2° pendant la teinture immédiatement ou avant l'introduction de la marchandise de sels ammoniacaux.

Description. — Exemple : Dissoudre 10 kilogrammes d'hydrosulfite solide B. A. S. F. dans 50 litres d'eau froide, additionner 3/4 de litre de soude à 40° Bé .

Laine en bourre. Volume de la cuve 1 000 litres, ajouter 400 centimètres cubes d'hydrosulfite concentré. — *Cuve-mère.* Chauffer à 50° C. 5 kilogrammes indigo B A. S. F. en pâte à 20 % d'indigo = 1 kilogramme d'indigo à 100 % ; 2° 250 litres de soude à 25° Bé , 15 litres d'hydrosulfite concentré. Laisser reposer une demi-heure, ajouter la cuve-mère au bain de teinture. Ajouter 2 litres de solution de

colle ou 10 centimètres cubes, entrer la laine, manipuler 5 minutes. Introduire en 10 minutes en agitant bien 600 grammes de chlorure d'ammonium dissous dans 4 litres d'eau. Laisser encore 5 minutes imprimer entre rouleaux. Température du bain 50°,5.

Procédé pour augmenter la résistance des teintures d'indigo sur fibre végétale, par Badische Anilin und Soda Fabrik, rep. par Blétry. — (Br. 320888. — 5 mai. — 27 août. — 23 décembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter la marchandise teinte à l'indigo avec du sulforicinate ou en faisant alterner ce traitement avec celui des sels d'alumine comme pour le rouge d'Andrinople.

Description. — *Exemple :* Tremper le fil teint à l'indigo dans un bain composé de 10 parties de sulforicinate, 90 parties d'eau, tordre, sécher 12 heures entre 50 et 70 centimètres cubes, puis passer en acétate d'alumine à 6° Bé, tordre et sécher.

Procédé pour rendre ignifuge le coton, le lin, etc., par Perkin Junior et Société Whipp Brothers and Tod limited, rep. par Josse. — (Br. 321063. — 12 mai. — 30 août. — 27 décembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à passer le coton, le lin, etc. dans deux solutions, de tungstate, aluminate, stannate, arséniate(?), antimoniate de soude, etc., et d'un acide tel que l'acide acétique, l'acide chlorhydrique, formique, ou un des sels ammoniacaux, ou un mélange d'acide et de sels ammoniacaux.

Description. — *Exemple :* Passer la marchandise dans une solution de stannate de soude à 14° Bé, sécher, puis passer en bain formé de 4 parties de tungstate à 35° Bé : 1 partie d'acide acétique à 9° Bé, 3 parties d'une solution de chlorure d'ammonium à 4° Bé, 1 partie d'une solution d'acétate de zinc à 17° Bé, sécher et passer à la vapeur.

Procédé de modification des extraits tanniques par l'action réductrice de certains métaux, par Raison Commerciale Fratelli Dufour (Genève), rep. par de Mestral. — (Br. 321335. — 22 mai. — 8 septembre.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner le jus tannique de poudre de zinc, alun ou étain.

Description. — *Exemple :* Extrait de sumac 1 000 kilogrammes sont chauffés à 50-60° C. pendant 10 heures, avec 5 kilogrammes de zinc en poudre.

Procédé de développement des teintures obtenues à l'aide de colorants sulfurés, par Aktien Gesellschaft für Anilin Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 321652. — 31 mai. — 16 septembre 1902. — 16 janvier 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à passer les teintures bleues obtenues avec les colorants soufrés, bleu immédiat C., par exemple, dans une solution de sulfite à 5 grammes par litre bien neutre, sécher.

Procédé pour rendre des cartons imperméables, à base de dérivés de houille neutralisés, pour usage de peinture et décoration, par Lolinski (Paris). — (Br. 321709. — 3 juin. — 16 septembre. — 17 janvier 1903.)

Objet du brevet. — Opération consistant : 1° en un lavage à l'alun à 30 %; 2° passer en bain formé de colle de poisson 330 grammes, eau 15 litres, alcool 1 centilitre, cuire à feu doux 4 heures après ébullition ; 3° vernis à base de gomme préalablement digéré à chaud dans de l'alcool à 90° au bain-marie.

Procédé d'impression au moyen de colorants contenant du soufre, par Chemische Fabriken vormals Weiler Ter Meer, rep. par Faber. — (Br. 321147. — 9 juin. — 29 septembre 1902. — 28 janvier 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à purifier les colorants pour enlever le sulfure alcalin, mélanger avec du soufre et des alcalis, et vaporiser.

Description. Exemple : Noir animal purifié 10 parties, précipité de soufre 2,5, solution de carbonate de potasse à 1 : 120 parties, mucilage de gomme adragante à 1 : 2050, eau de gomme 1 : 110 parties, eau, 7,5.

Perfectionnements dans les procédés d'encollage, d'apprêtage des tissus de coton, de la toile, ou autres tissus analogues, par Aspinall. — (Br. 322394. — 23 juin. — 30 octobre 1902. — 4 février 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les tissus par une solution d'encollage additionnée d'alcali jusqu'à ce qu'elle soit transparente, puis saturer l'alcali par un acide, enfin passer dans les produits d'encollage ou d'apprêt.

Description. — *Colle pour le tissage* : Suspendre dans 681450 d'eau un sac contenant 127 kilogrammes d'un féculent quelconque, ajouter 22 715 litres de soude caustique à 1,450 de densité jusqu'à transparence, neutraliser avec 22 715 litres d'acide sulfurique ou autre, diluer dans 908 600 litres et chauffer, puis on adoucit ou amollit avec 22 715 kilogrammes de savon :

2° *Colle de remplissage ou de charge* : 454,300 litres d'eau, féculent 127 kilogrammes, même quantité de soude que ci-dessus et d'acide, ajouter 45,430 litres de chlorure de magnésium à 1 280 de densité, 18,172 litres de chlorure de zinc à 1 750 de densité et 401,472 kil. de kaolin. Ajouter enfin 4,500 kil. d'huile de ricin ou 9 kilogrammes de suif.

Procédé de production de doubles teintes sur des tissus composés de coton et de soie au moyen de colorants soufrés, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 322740. — 2 juillet. — 15 octobre 1902. — 12 février 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner de colle le bain de teinture qui a pour effet de réserver la soie dans les tissus mi-soie, mi-coton.

Description. — *Exemple :* 10 grammes de noir immédiat, 10 grammes de sulfure de sodium, 3 grammes de carbonate de soude, 15 grammes de colle forte, 20 grammes de sulfate de sodium. Teindre 1/2 heure à 3/4 d'heure à 40-50° C. On peut remplacer la colle par la gélatine

Procédé de mordançage rapide de la laine, par Jung, rep. par Tailfer. — (Br. 323316. — 30 juillet. — 5 novembre 1902. — 3 mars 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter à 65° C. la laine par le chromisulfocyanure normal ou légèrement basique additionné de chromate ou d'un sel de cuivre et d'acide libre ou d'un nitrite.

Description. — *Exemple :* Pour 100 parties de laine faire un bain avec 2 à 3 % de chromi-sulfocyanure d'ammonium, 1/2 % de bichromate de soude, 1/3 % de nitrite, 1/3 % de sulfate de cuivre, 1 1/2 % d'acide sulfurique. Introduire la laine en bain froid ou tiède et porter à 60-65° C.

FILATURE

Procédé nouveau de traitement du jonc et d'autres plantes analogues à l'effet d'obtenir simultanément des fibres textiles et des fibres utilisables dans la fabrication du papier, par Ordoy, rep. par Danzer. — (Br. 318703. — 15 février. — 3 juillet. — 23 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à couper le jonc et à traiter séparément les parties basses et les parties hautes.

Description. — On fait macérer dans l'eau le jonc à une température de 40 à 50° C. pendant 6 heures. On renouvelle l'eau et chauffe encore 6 heures. On répète l'opération une troisième fois. Ensuite on traite par une lessive faite avec 2 à 3 % de soude caustique ou de potasse caustique et dans un autre récipient on met de la chaux hydratée, 17,5 % d'eau auxquelles on ajoute 1 partie de pétrole pour 2 de chaux et l'on mélange à 3 000 litres de lessive alcaline et l'on chauffe. Enfin, on laisse sécher et traite par un bain contenant 4 grammes d'acide acétique, à 40 % pour 1 litre d'eau pendant 1 heure, on lave, broie, sèche et peigne.

Nouveau procédé chimique de rouissage et de décortication des matières textiles végétales, par Crochet, rep. par Josse. — (Br. 322224. — 18 juin. — 30 septembre 1902. — 30 janvier 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les matières par des solutions alcalines ou des liqueurs de savon.

Description. — *Exemple* : Pour le lin ou le chanvre on prend eau 50 litres, eau de chaux 50 litres, potasse caustique 5 kilogrammes, cristaux de soude 5 kilogrammes, on cuit 30 minutes.

Procédé de traitement des fils, par Aswhell, rep. par Dony. — (Br. 322557. — 27 juin. — 8 octobre 1902. — 7 février 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer le fil en viscose puis à régénérer la cellulose par traitement avec du sel marin ou du sulfate de soude.

Description. — *Exemple :* Les fils humides sont immergés dans une solution, de cellulose à 1,15-1,30 pendant 2 heures. On enlève l'excès de solution puis on suspend ces fils dans une chambre maintenue de + 25 à + 40° C. et l'on introduit du sulfure de carbone 30 % environ du poids du fil. Après 5 heures le bisulfure est enlevé et les fils sont bouillis avec une solution de chlorure de sodium ou de sulfate de sodium ou leur mélange.

POUDRES ET MATIÈRES EXPLOSIVES

Composition fulminante de sûreté en remplacement des fulminates, par Führer, rep. par Crépin. — (Br. 315119. — 18 octobre 1901. — 23 janvier 1902).

Objet du brevet. — Procédé consistant dans un mélange de 30 à 40 parties d'azotate d'ammoniaque, de 42 à 25 parties de chlorate de potassium, de 10 à 17 de soufre et de 18 à 28 d'aluminium.

Nouvelle composition pour capsules d'amorces, par Bielefeld, rep. par Nauhardt. — (Br. 316249. 26 novembre 1901. — 13 mars 1902).

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la préparation d'amorces formées de trinitronaphtaline et de chlorate de potassium dans la proportion de 70 à 85 du premier et de 30 à 15 du second.

Nouveaux explosifs puissants à base de nitroglycérine et de métaux à l'état divisé, par Société Générale pour la fabrication de la dynamite, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 317404. — 30 décembre 1901. — 12 mai 1902).

Objet du brevet. — Addition de métaux très divisés tels que l'aluminium, le magnésium, le fer et le zinc en proportions variables avec la nitroglycérine gélatinisée ou non avec addition de composés binaires.

ÉCLAIRAGE. — CHAUFFAGE. — ALLUMETTES

Procédé de récupération des sous produits et de la chaleur du gaz, par Naef, rep. par Nauhardt. — (Br. 313238. — 5 août. — 26 novembre 1901).

Objet du brevet. — Procédé consistant à enlever les impuretés des gaz, soit au moyen d'un agent dissolvant, soit au moyen d'un agent chimique en chauffant ou en refroidissant le gaz pour en récupérer les corps absorbants.

Procédé et appareil pour la désulfuration des matières sulfurifères et en particulier, pour le traitement des matières usées de désulfuration du gaz, par Maybluch, rep. par Lavoix et Moser. — (Br. 314502. — 25 septembre 1901. — 6 janvier 1902).

Objet du brevet. — Procédé consistant à dissoudre au moyen du pétrole à chaud à une température de 135 à 150°C. et par refroidissement le pétrole laisse déposer le soufre. On distille le pétrole, on

élimine celui qui imprègne les produits désulfurés. Le soufre est précipité de la solution dans le pétrole au moyen de la benzine, que l'on sépare de ce dernier par distillation à 100° C. La désulfuration des matières usées d'épuration du gaz est avantageuse avant de faire du ferrocyanure, car on peut alors traiter à chaud sans crainte de formation de sulfocyanure.

Procédé d'épuration du gaz, par SALTAR JUNIOR, rep. par BRANDON. — (Br. 314764. — 7 octobre 1901. — 13 janvier 1902).

Objet du brevet. — Emploi de la force centrifuge pour séparer du gaz les poussières et matières visqueuses telles que le goudron.

Nouveau produit éclairant dit « Denayrouzine », par DENAYROUZE, rep. par ARMENGAUD jeune. — (Br. 315054. — 15 octobre 1901. — 20 janvier 1902).

Objet du brevet. — Mélange d'alcool dénaturé, déshydraté à 99 % 56 parties : Benzène cristallisable, 40 ; acétate d'amyle, 4 parties. Ce liquide ne se congèle qu'au-dessous de — 10° C.

Procédé pour rendre des baguettes ou des feuilles de bois de sapin propres à la fabrication d'allumettes, par HAEHRE, rep. par GUDMANN. — (Br. 315301. — 24 octobre 1901. — 29 janvier 1902).

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre le bois à une solution d'alcali ou de verre soluble de 0,5 — 5 pour 1000 d'eau pendant 10 à 15 minutes.

Procédé de fabrication d'un gaz contenant en majeure partie du gaz à l'eau avec l'emploi de combustibles, par SOCIÉTÉ POUR L'EXPLOITATION DES GAZ INDUSTRIELS, rep. par MARILLIER et ROBELET. — (Br. 315740. — 8 octobre 1901. — 19 février 1902).

Objet du brevet. — Procédé consistant à produire un gaz analogue au gaz Dowson, provenant de la houille et ne contenant autant que possible pas plus de 25 % d'azote caractérisé, par ce fait qu'aux phases de soufflage et de gazéification du procédé de fabrication du gaz à l'eau, on ajoute une troisième phase de gazéification pendant laquelle au moyen d'une quantité d'air plus petite que celle employée pour le soufflage initial et lentement insufflée, éventuellement, simultanément avec de la vapeur on produit un gaz combustible et on favorise la distillation de la houille.

Procédé pour augmenter l'inflammabilité des combustibles en général, surtout de la houille et pour en favoriser la combustion et la gazéification, par MELHARDT, rep. par MARILLIER et ROBELET. — (Br. 316084. — 19 novembre 1901. — 6 mars 1902).

Objet du brevet. — Procédé consistant à imprégner les combustibles de lessive de cellulose de sulfite ou avec un mélange de cette lessive avec des huiles.

Manchon incandescent perfectionné et son mode de fabrication, par DIKSON, à Londres, rep. par BORAMÉ et JULIEN. — (Br. 316444. — 2 décembre 1901. — 21 mars 1902).

Objet du brevet. — Procédé consistant à donner de la solidité et de la flexibilité aux manchons à incandescence sans diminuer leur éclat, en le trempant dans une solution de silicate de manière à ce que le poids de silicate déposé représente 2,5 % du poids du manchon.

Nouveau procédé d'agglomération des poussières de houille ou de coke pour atténuer ou mieux supprimer complètement la fumée, par GUISARD, à Colombes (Seine). — (Br. 317023. — 19 décembre 1901. — 24 avril 1902).

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner les poussières de houille de bisulfate de soude dans la proportion de 10 à 20 % du poids des poussières.

PHOTOGRAPHIE

Procédé pour la fabrication de papiers et de plaques photographiques au moyen de la caséine, par BUSS, rep. par NAUHARDT. — (Br. 314751. — 5 octobre 1901. — 13 janvier 1902).

Objet du brevet. — Procédé consistant à dissoudre la caséine dans une solution acide diluée.

Description. — Exemple : Eau 9 litres, caséine pure 800 gr. : ajouter une solution d'acide citrique, 250 grammes dans un litre d'eau et chauffer, ajouter après solution 100 à 800 grammes de glycérine et filtrer à chaud.

Pellicule adhésive pour le collage à sec des photographies et autres papiers, par GIRARDON et MENTEL à Lyon. — (Br. 314903).

Objet du brevet. — Procédé consistant à dissoudre à froid de la glu marine dans l'éther à 40 % environ, ajouter une solution de gomme laque dans l'alcool à 30 %, faire une pellicule et faire sécher.

Nouveau procédé de préparation de plaques et papiers photographiques, par SOCIÉTÉ ANONYME DES PRODUITS BAYER, rep. par THIRION. — (Br. 315712. — 7 septembre 1901. — 18 février 1902).

Objet du brevet. — Procédé de préparation de plaques photographiques durables et sensibles qui révèlent l'image sous la seule action des alcalis.

Description. — Exemple : Plonger les plaques dites : « Monopol » dans une solution de 5 grammes du chlorhydrate de l'alcool amido-o oxybenzylique (Br. 311778), 5 parties d'acétone bisulfite, 50 parties d'eau. Lorsque la couche de gélatine est gonflée, on retire et l'on sèche. Les plaques après exposition à la lumière sont mouillées et développées par addition de 5 grammes de carbonate de potasse dans l'eau de mouillage (20 centimètres cubes).

Perfectionnement dans le développement photographique, par SOCIÉTÉ ANONYME DES PRODUITS BAYER, rep. par THIRION. — (Br. 316504. — 3 décembre 1901. — 24 mars 1902).

Objet du brevet. — Addition de cétone bisulfite dans le bain de développement.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par MM. Bach et Jandrier

CHAUX. — CIMENTS. — CÉRAMIQUE. — MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION

Obtention d'émaux blancs ou colorés. R. Rickmann, à Kalk près Cologne. — (Br. américain 716106. — 19 décembre 1902.)

Ces émaux opaques, sont obtenus par fusion d'un émail quelconque avec de l'antimoniate de sodium.

Pierre artificielle. H. Mielck, à New-York. — (Br. américain 711254. — 11 juin 1901. — 14 octobre 1902.)

On mélange 2 parties en poids de kaolin, 1 partie de sable, 1 partie de magnésie calcinée et 1 partie de chlorure de magnésium en solution dans l'eau.

Traitement des briques réfractaires. S. Zuckoschwerdt, à Stassfurt. — (Br. américain 707670. — 9 mai 1901. — 26 août 1902.)

Les briques réfractaires cuites sont saturées d'une solution de chlorure de magnésium, puis soumises à l'action de la chaleur qui dissout les sels (?) et produit un dégagement d'acide chlorhydrique.

Ciment hydraulique. F.-G. Jordon, à Spokane, Was. — (Br. américain 702009. — 11 juillet 1901. — 10 juin 1902.)

Dans un appareil clos, on mélange de la chaux encore incandescente à de l'argile siliceuse, puis on ajoute un liant et agite le mélange en présence d'un hydratant.

Composition. G. Le Roy de Lenchères, à Vierzon. — (Br. américain 702140. — 26 décembre 1901. — 10 juin 1902.)

Cette composition résulte du mélange chauffé, puis refroidi, de sulfate de chaux, sels simples ou doubles d'alumine de potasse, silice, oxyde de manganèse, sulfate de baryte, hydrocarbure et gravier.

Pierre artificielle. V. Conti, G. de Geoffroy et G. Le Gall du Tertre, à Paris. — (Br. américain 705650. — 22 octobre 1901. — 29 juillet 1902.)

Cette pierre en ciment est formée d'un mélange des corps suivants :

Sulfate d'alumine, 15 parties ; kieselgühr pulvérisé, 15 parties ; magnésie calcinée, 50 parties ; chlorure de magnésium, 25 parties ; sulfate de magnésium, 75 parties et une matière inerte en quantité suffisante pour donner la densité voulue.

Nouvelle composition. P.-O. Panse, à Atlanta City. — (Br. américain 703151. — 22 mars 1901. — 24 juin 1902.)

Des couches de toile à sacs sont plongées dans un liquide formant ciment, composé de chlorure de magnésium et magnésite. La surface peut être recouverte de ce même ciment additionné de sciure de bois et de silice.

Ciment adhésif. J.-F. Slongh, à Woodstock-Canada. — (Br. américain 709651. — 17 février. — 23 septembre 1902.)

Caséine, 16 parties ; soude caustique, 1/2 à 1 1/2 p.; magnésie, 2 parties ; eau, environ 36 parties.

CORPS GRAS. — SAVONS

Procédé de traitement de la graisse de laine et de graisses analogues. John Hopkinson, Thomas Cowlin, à Bradford et Frédéric Illingworth, à Heaton, Bradford. — (Br. allemand 134183, du 4 janvier 1898.)

La graisse de laine est soumise à une saponification partielle et la graisse neutre est séparée au moyen de chlorure de sodium. La couche aqueuse contenant le savon est traitée par l'alcool et la benzine et se sépare en deux couches dont l'une contient le savon, l'autre la cholestérine.

Procédé de traitement de corps gras en vue de transformer l'acide oléique en acides gras solides. Paul Magnier, Pierre-Armand Brangier et Charles Tissier, à Paris. — (Br. allemand 132223, du 23 février 1900. — Addition au brevet 126446, du 3 octobre 1899.)

L'addition d'acide sulfurique peut être réduit à 6 °/₀, si l'on opère à chaud et non pas à froid, comme il est indiqué dans le brevet principal. On chauffe l'acide oléique à 80° et on ajoute l'acide sulfurique par petites portions à la fois.

Emploi du produit protégé par le brevet 104439 comme succédané de l'huile de lin. Chemische Fabrik Flörsheim, Dr H. Nœrdlinger, à Flörsheim-s/M. — (Br. allemand 131964, du 9 août 1901.)

Le produit obtenu par distillation de l'huile de ricin suivant le brevet 104499 pourrait être employé comme succédané de l'huile de lin dans la fabrication des vernis, des linoléums, etc.

Procédé de préparation d'un savon à l'alcool. Richard Adam, à Friedenau, près Berlin. — (Br. allemand 134406, du 7 septembre 1898.)

On laisse refroidir une solution alcoolique chaude à 25 à 35 °/₀ de savon et on broie la masse solidifiée de façon à lui donner une consistance pâteuse.

PRODUITS ALIMENTAIRES

Procédé pour l'obtention de caséine pure au moyen de lait écrémé. James-Robinson Hatmaker, à Londres. — (Br. allemand 135350, du 31 mai 1901.)

Le produit, obtenu en précipitant par l'acide sulfurique le lait écrémé, est lavé, dissous dans un alcali et de nouveau précipité par l'acide acétique.

Procédé pour l'obtention des albumines du sang à l'état pulvérulent. Carl Ballain, à Breslau. — (Br. allemand 134247, du 5 mars 1901.)

Le sang frais est défibriné, traité par 10 à 15 % de chlorure de sodium ou de sulfate de soude, et le mélange est chauffé graduellement. Il se forme un précipité spongieux de matières albuminoïdes qui, après dessiccation, tombe en poudre.

Procédé pour l'obtention de produits albuminoïdes au moyen des matières albuminoïdes résultant de la précipitation du lait par le ferment lab. Hermann Lassig, à Berlin. — (Br. allemand 134297, du 16 mars 1900.)

Les albumines du lait précipités par le ferment lab sont traitées par des agents décalcifiant (acides, sels acides) de façon à ce que le produit de la réaction montre une réaction à peu près neutre. On peut employer comme décalcifiants l'acide lactique, le sucre de lait, la glycérine, etc.

Procédé pour l'obtention d'un produit alimentaire exempt de spores et riche en diastase au moyen d'extraits de malt et de lait. Chemische Fabrik Helfenberg Aktien Gesellschaft vorm. Eug. Dietrich, à Helfenberg, près Dresde. — (Br. allemand 134697, du 2 mars 1901.)

On épuise du malt par une solution à 1 % de sel marin à la température de 60° pendant plusieurs heures et on stérilise l'extrait, riche en diastase, par filtration sur de la porcelaine. Le résidu de malt est de nouveau épuisé par l'eau à 100°, l'extrait obtenu est additionné de lait, le mélange est stérilisé et évaporé. Le produit est mélangé avec l'extrait riche en diastase et le tout est évaporé à basse température.

Procédé pour la production de conserves de thé. Franz Katereiner's Nachfolger, à Munich. — (Br. allemand 132271, du 14 avril 1901.)

L'extrait de thé évaporé à consistance sirupeuse est mélangé avec du sucre granulé et le mélange est légèrement pressé dans des moules.

Procédé pour la production de conserves au moyen d'extraits de plantes et de viande. Franz Katereiner's Nachfolger, à Munich. — (Br. allemand 132272, du 27 octobre 1901. — Addition au brevet 132271, du 14 avril 1901.)

A la place de l'extrait de thé, on peut employer d'autres extraits (café, café de malt, extraits de viande, etc)

Production d'un extrait de plantes. J. Héron, à Londres. — (Br. anglais 6937, du 2 avril 1901.)

Le malt est extrait par l'eau acidulée sous pression et à la température de 100°. L'extrait est filtré, neutralisé et concentré dans le vide.

Production de gélatine de caséine. W.-A. Hall, à New-York. — (Br. anglais 6815, du 1^er^ avril 1901.)

Mélange de caséine, de phosphate de soude, de sulfite de soude et de chaux sèche.

Production d'extrait de viande ou de produits alimentaires. U. Ciantar et F.-W.-F. Ross, à Londres. — (Br. anglais 199, du 3 janvier 1901)

La viande finement hachée est congelée, afin de faire éclater les cellules La masse, traitée par une solution froide de sel marin et d'alcali, est jetée sur un tamis. Les albumines sont précipitées par la chaleur ou un autre agent approprié.

POUDRES. — EXPLOSIFS

Procédé pour augmenter la résistance aux intempéries et la force explosive des matières explosibles. D^r^ M. Bielefeldt, à Berlin. — (Br. allemand 132166, du 24 mai 1901.)

Le procédé consiste à ajouter aux explosifs des composés d'aluminium qui, comme le picrate d'alumine ou le nitrocrésylate d'alumine, renferment des groupes nitro dans la molécule.

Procédé pour augmenter la stabilité de la nitrocellulose. Ottomar R. Schulz, à Berlin. — (Br. allemand 133954, du 23 décembre 1899.)

La nitrocellulose fraîchement préparée est d'abord lavée à l'eau froide pour éliminer les acides libres provenant de la nitration et introduite ensuite avec plusieurs fois son poids d'eau dans une chaudière où elle est chauffée pendant 6 heures à 135°, ce qui représente une pression de 3 atmosphères. Le produit est finalement lavé à l'eau froide, pour éliminer les produits de décomposition engendrés par les substances peu stables.

Si on élève la pression à 5 atmosphères, l'opération est accélérée et la nitrocellulose se transforme en une poudre extrêmement fine.

Perfectionnement dans la fabrication des explosifs. J.-L. Norris, à Washington. — (Br. anglais 8365, du 23 avril 1901.)

L'explosif est formé par un mélange de nitroglycérine, d'une huile de goudron de bois légère et d'essence de mirbane. On peut y ajouter de la magnésie, du charbon de bois granulé, etc., pour donner de la consistance à la masse. A l'aide de petites quantités de gomme ou de résine, on peut donner à l'explosif une consistance gélatineuse.

Production d'un explosif. M. Bielefeldt, à Berlin. — (Br. anglais 7148, du 4 avril 1901.)

Emploi d'aluminium en poudre et de corps riches en oxygène pour les amorces.

Perfectionnement dans la fabrication des explosifs. N. Ceipek, à Vienne. — (Br. anglais 21627, du 29 novembre 1900.)

Aux explosifs de sûreté qui renferment du nitrate d'ammoniaque et un ou plusieurs excitateurs (nitrate d'aniline, nitrobenzine, dinitrobenzine, bichromate de potasse, etc.), on ajoute du trinitrophénol pour augmenter l'effet brisant.

Explosif. W. Kirtanow, à Moscou. — (Br. suédois 13921, du 22 mars 1901.)

40 à 60 % de chlorate de potasse sont additionnés de 30 à 40 % de picrate de soude, de potasse, d'ammoniaque, de cuivre ou de fer, de 30 à 40 % de celluloïde dissous dans 20 parties d'éther et 5 % de résine de sandaraque.

Mélange détonant. Hans von Dehmen, à Vienne. — (Br. américain 702357. — 2 décembre 1901. — 10 juin 1902.)

Ce mélange est formé de 30 à 40 parties de nitrate de cuivre ammoniacal, de 25 à 42 parties de nitrate de potasse, de 7 à 10 parties de soufre et de 18 à 28 parties d'aluminium. On peut ajouter un détonant au nitrate d'ammonium.

Appareil pour la production de nitroglycérine. Nathan, Thomson et Rintoul, à Waltham Abbey. — (Br. américain 702325. — 7 mars. — 10 juin 1902).

Cet appareil est pourvu de tous les accessoires nécessaires, tube à air comprimé, tube de dégagement pour les gaz, tubes d'alimentation pour les acides et la glycérine, tube de vidange pour la nitroglycérine formée etc.

Mélange détonant. Ugo Alvisi, à Rome. — (Br. américain 707493. — 10 octobre 1901. — 19 août 1902.)

Ce mélange est formé de 17 à 20 % de perchlorate d'ammonium et 83 à 80 % (*sic*) de fulminate de mercure.

Procédé de séparation des dissolvants. Francis G. du Pont, à Wilmington. — (Br. américain 712406. — 11 juillet. — 28 octobre 1902.)

Ce procédé est basé sur le fait suivant, si à une dissolution de nitrocellulose dans le mélange alcool-éther, on ajoute de l'alcool, la nitrocellulose se précipite et on peut par distillation séparer l'éther de l'alcool.

Mélange pyrotechnique. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 710047. — 3 février. — 25 septembre 1902.)

Ce mélange est formé de magnésium et de peroxyde de manganèse.

Nouvel explosif. L. Mac Daniel, à Tabor-Jowa. — (Br. américain 717441. — 27 novembre 1901. 30 décembre 1902.)

On obtient une poudre sans fumée en agitant du chlorite (?) de potasse et du nitrate de potasse dans un sirop de sucre jusqu'à ce qu'on obtienne une poudre granulée. Cette poudre est ensuite agitée en présence de gazoline.

Solution de pyroxyline. Celluloïde C°, à New-York. — (Br. américain 718670. — 19 juin 1895. — 20 juin 1903.)

Cette solution est obtenue en dissolvant la pyroxyline dans un mélange d'éthers produit par l'éthérification d'un mélange d'alcools par l'acide sulfurique.

Récupération de l'acétone. R. Robertson et W. Rintoul, à Waltham Abbey. — (Br. américain 723311. — 10 octobre 1902. — 24 mars 1903.)

Ce procédé consiste à faire barbotter dans une solution de bisulfite de sodium l'air renfermant des vapeurs d'acétone.

Procédé d'obtention de fils ou de pellicules de cellulose. F. et A. Lehner, à Zurich. — (Br. américain 724020. — 27 décembre 1902. — 31 mars 1903.)

On injecte une solution de viscose dans un bain renfermant de l'acide sulfurique et les fils ou pellicules obtenus sont ensuite désulfurés.

Explosif. Rockdalepowder C°, Delaware. — (Br. américain 724764. — 22 novembre 1902. — 7 avril 1903.)

A la poussière de poudre noire obtenue pendant la granulation, on ajoute du nitronaphtalène et de la nitroglycérine.

Procédé de purification du fulmicoton. F. I. du Pont, à Wilmington. — (Br. américain 724932. — 23 mai 1902. — 21 avril 1903.)

Les celluloses nitrées sont mises en suspension dans l'eau, puis on injecte dans le mélange de l'air sous pression ; quand la détente se produit, l'air qui avait pénétré dans le fulmicoton s'échappe brusquement, entraînant avec lui, des impuretés, il agit aussi comme oxydant sur les produits nitreux.

PHOTOGRAPHIE

Révélateur photographique. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 716396. — 17 décembre 1901. — 23 décembre 1902.)

Consiste en un bain renfermant des combinaisons d'acétone et de bisulfites alcalins ayant pour formule générale

$$\begin{matrix} CH^3 & & OH \\ & C & \\ CH^3 & & SO^3M. \end{matrix}$$

Obtention de gélatino-bromure d'argent. — A. Cobenzl, à Bingen. — (Br. américain 718312. — 30 juin 1902. — 13 janvier 1903.)

L'émulsion encore chaude est additionnée d'alcool, on laisse murir, puis on refroidit ; en agitant, le gélatino-bromure d'argent se précipite sous la forme d'une poudre sablonneuse qu'on sépare par filtration de la solution qui renferme les autres sels solubles. Ce gélatino-bromure lavé est à peu près panchromatique.

Emulsion photographique. G. Schwartz, à Hanovre. — (Br. américain 710019. — 11 juin. — 30 septembre 1902.)

Cette émulsion renfermant de la gélatine, du phosphate et du chlorate d'argent ainsi qu'un sel d'argent à acide organique. Voyez pour plus de détails le brevet français n° 320451, du 16 avril 1902.

Emulsion photographique. Hans Lüttke, à Hambourg. — (Br. américain 722238. — 16 octobre 1901. — 10 mars 1903.)

A une émulsion argentique dans laquelle 30 à 50 % de l'argent sont unis à du chlore, on ajoute un sulfate d'or.

Obtention de pellicules transparentes sur des supports eux-mêmes transparents. J.-E. Reynolds et G.-R. Grubb, à Dublin. — (Br. américain 722901. — 30 septembre 1901. — 17 mars 1903.)

On fait une solution de sulfo-urée à 15 grammes par litre et on y ajoute de l'eau distillée dans la proportion de 6 volumes pour 4 volumes de la solution.

D'autre part, on dissout environ 75 grammes de tartrate de plomb, fraîchement précipité et bien lavé, dans une lessive renfermant environ 40 grammes de soude caustique, on porte ensuite le volume à un litre. A la solution d'urée on ajoute un quarantième ou un cinquantième de son volume de la solution de plomb. On immerge dans ce liquide le corps à recouvrir et porte graduellement la température à 60° C. Lorsque le liquide a pris une coloration rouge cerise, on laisse refroidir et ajoute un peu plus de solution de plomb, on chauffe de nouveau à 50° et laisse refroidir.

Révélateur photographique. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 707803. — 17 décembre 1901. — 19 août 1902.)

Ce révélateur est formé d'un agent de réduction, d'un alcali, d'acétone et de bi-sulfites alcalins.

Procédé d'obtention d'albumine. Adolf Jolles, à Vienne (Autriche). — (Br. américain 707423. — 29 mai. — 19 août 1902.)

Le sang est additionné d'acide sulfureux qui détruit les oxydases, puis on rend le mélange alcalin par addition d'ammoniaque, puis on porte à l'ébullition en présence de peroxyde d'hydrogène et enfin on précipite l'albumine par un moyen convenable.

Réducteur photographique. H.-G. Krieger, H.-A. Bussian et A. Konold, à Chicago. — (Br. américain 712313. — 10 juillet. — 28 octobre 1902.)

On mélange 4 parties en poids d'une solution saturée de sulfate de cuivre et 1 partie d'acide chlorhydrique.

ENGRAIS. — AMENDEMENTS. — AGRICULTURE

Procédé de dégraissage dans la fabrication du guano de poisson. John Carstairs, à Ilxley, York, Angleterre. — (Br. allemand 131962, du 1er juin 1901.)

Pour dégraisser le guano, on emploie un des dissolvants usuels des graisses ou plusieurs à la fois. Exemple : 80 à 85 % de benzine, 12 à 15 % d'alcool, 3 à 5 % d'acétone. L'alcool durcit les albuminoïdes gélatineux de la chair de poisson et rend le produit apte à être moulu.

Fabrication d'engrais artificiels. W. et H. M. Goulding et J. Ostersetser, à Dublin. — (Br. anglais 2335, du 4 février 1901.)

Aux engrais artificiels contenant des sels solubles, on ajoute un mélange de bisulfate de soude, de carbonate de chaux et de carbonate de magnésie.

MATIÈRES TANNANTES

Tannage. Peter Spence and Sons, à Manchester. — (Br. américain 722857. — 25 avril 1902. — 17 mars 1903.)

Les peaux dépourvues de graisse sont traitées par une solution renfermant un dérivé du titane.

Traitement des peaux. S.-K. Felton, à Philadelphie. — (Br. américain 721553. — 1er mai 1902. — 24 février 1903.)

Après traitement à la chaux et à l'arsenic les peaux sont passées en sulfure de sodium puis à l'hyposulfite de sodium, puis de nouveau à la chaux et à l'arsenic.

Solution tannante. O.-P. Amend, à New-York. — (Br. américain 714433. — 25 janvier 1901. — 25 novembre 1902.)

On revendique dans ce brevet l'emploi d'une solution aqueuse de nitrite de chrome.

Solution tannante. A.-J. Pilar, à Philadelphie. — (Br. américain 715139. — 4 août 1899. — 2 décembre 1902.)

Cette solution est obtenue en ajoutant de l'acide chlorhydrique et de l'hyposulfite de sodium à une solution aqueuse de bichromate de potassium.

CELLULOSE. — FIBRES

Purification de dérivés de la cellulose. M. Fremery et J. Urban, à Oberbruch près d'Aix-la-Chapelle. — (Br. américain 705748. — 5 mai 1900. — 29 juillet 1902.)

Les produits résultant de la précipitation ou de la coagulation des solutions renfermant de la cellulose sont débarrassés des composés métalliques qu'ils renferment par un lavage au moyen d'un acide pouvant solubiliser le composé métallique.

Soie artificielle. Chemical Products C°, à Boston. — (Br. américain 712200. — 13 janvier. — 28 octobre 1902.)

Cette soie artificielle non explosible est constituée par un acétate de cellulose.

Production de parchemin exempt de germes. Albert Meckensen, à Düsseldorf. — (Br. américain 705687. — 30 novembre 1901. — 29 juillet 1902.)

On dissout de l'acide borique dans de la glycérine bouillante, par refroidissement on obtient une substance ressemblant à de la cire qu'on dissout dans de la glycérine, on passe ensuite le parchemin dans cette dernière solution.

Procédé pour augmenter le lustre de la soie. Charles Stuart, à Paterson N.-Y.—(Br. américain 705715. — 17 janvier. — 29 juillet 1902.)

A la sortie de l'extracteur, les étoffes sont tendues et séchées ainsi à une température de 48° C. on évite ainsi la contraction et augmente le brillant.

Procédé de préparation d'éthers de la cellulose. H. S. Mork, A. D. Little et W. H. Walker, à Boston. — (Br. américain 709922. — 17 janvier. — 30 septembre 1902.)

Ce procédé consiste à chauffer la cellulose avec l'anhydride d'un acide gras et un acide sulfoconjugué aromatique on peut également opérer en présence d'un sel soit de l'acide gras, soit de l'acide sulfoconjugé. Les acides mentionnés sont l'acide phénolsulfonique et l'acide naphtolsulfonique.

Préparation d'éthers de la cellulose. B. W. Boesch, à Boston. — (Br. américain 708456. — 25 juin 1901. — 2 septembre 1902)

Le métal alcalin de la viscose est éliminé sous forme de chlorure par exemple et remplacé par le radical d'un acide organique.

Purification des éthers de la cellulose. B. W. Boesch, à Boston. — (Br. américain 708457. — 29 juin 1901. — 2 septembre 1902)

Dans la préparation des dérivés acétylés de la cellulose au moyen de l'anhydride acétique, l'excès d'anhydride peut être séparé par lavages au naphte qui le dissout. On peut ensuite le séparer par distillation.

Traitement des fibres végétales. E.-T. Holmes, à Chicago. — (Br. américain 704259. — 1er mars 1900. — 8 juillet 1902.)

100 kilogrammes de lin brut sont traités en vase clos par 400 litres environ d'une solution alcaline à 6 ou 7° Bé, on chauffe ensuite de 4 à 6 heures sous pression.

Procédé de traitement de la cellulose. S. D. Warren et C°, à Boston. — (Br. américain 725071. — 31 mars 1902. — 14 avril 1903.)

La cellulose est traitée dans un digesteur ad hoc par une solution de soude caustique ; après un certain temps la liqueur est soutirée,traitée par la chaux et renvoyée sur les fibres dans le digesteur.

Procédé de traitement des fibres végétales. Alex. Classen, à Aix-la-Chapelle. — (Br. américain 726029. — 30 août 1902. — 21 avril 1903.)

Les fibres végétales, le bois divisé, la tourbe, etc. sont humectés d'acide jusqu'à ce que la masse puisse s'agglutiner par la pression. On compresse alors fortement et obtient ainsi un morceau compact.

Procédé d'obtention de fils, de feuilles ou de pellicules de cellulose. C. H. Stearn et F. P. Woodley, à Plumstead. — (Br. américain 721016. — 3 février. — 21 avril 1903.)

On isole de la viscose brute le xanthate de cellulose, on le dissout et abandonne la solution à une température à peu près constante, on forme ensuite des fils ou des feuilles qu'on passe dans un bain acide.

Traitement de la tourbe. Georges Py, à Paris.

La tourbe, nettoyée mécaniquement, est lavée d'abord au moyen d'une solution alcaline renfermant à peu près 2 % d'alcali pour 100 de tourbe, on rince à l'eau puis on chauffe sous pression avec une solution faiblement acide, on essore et chauffe avec une solution acide plus concentrée (19 à 45° Bé), lave, neutralise et feutre avec une eau savonneuse. Les solutions employées au lavage doivent avoir une température et une concentration insuffisantes à transformer les fibres en pulpe.

Cheveux artificiels. — Robert Freericks, à Elberfeld. — (Br. américain 729749. — 12 avril 1902. — 2 juin 1903.)

Des filaments de cellulose de la grosseur convenable sont teints, puis traités par une solution huileuse alcoolique et de la poudre de talc puis chauffés vers 60° C.

CAOUTCHOUC. — VERNIS

Procédé de purification du caoutchouc. A. Combanaire et Jean de la Fresnaye, à Paris. — (Br. américain 704677. — 15 novembre 1901. — 15 juillet 1902.)

Le caoutchouc divisé est traité à 35° C par un solvant tel que le pétrole ou un de ses dérivés qui dissout les résines accompagnant le caoutchouc.

Procédé de purification des huiles hydrocarburées. J.-W. Warren, à Omaha, Neb.— (Br. américain 705168. — 28 septembre 1900. — 22 juillet 1902.)

Les huiles sont additionnées d'acétate de plomb, puis traitées par l'acide sulfurique, l'argile et finalement lavées à la soude.

Procédé de purification du copal à production de vernis. L. Tédesco, à Paris. — (Br. américain 711596. — 27 février. — 21 octobre 1902.)

Afin de dépolymériser le copal, on le chauffe dans un récipient surmonté d'un refrigérant à reflux. Les terpènes qui distillent retombent froids sur le copal et peuvent être, si besoin est, désodorisés et neutralisés par 1 ou 2 % de chaux. Les liquides acides et alcooliques qui distillent sont séparés par décantation.

Procédé de préparation d'une peinture à base d'huile non siccative.— (Br. américains 702172 à 702178 accordés le 10 juin 1902.)

Ce procédé qui fait l'objet de nombreuses revendications et comporte certaines modifications, consiste principalement à former un savon métallique avec une huile grasse non siccative, l'huile de coton, par exemple, puis à y incorporer un siccatif tel qu'un sel de manganèse, du sous-acétate de plomb ou un mélange des deux.

Production de vernis. W.-A. Smith, Cleveland-Ohio. — (Br. américain 708178. — 23 octobre 1901. — 2 septembre 1902.)

On fait bouillir de la résine avec de l'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus d'écume. Il se forme ainsi des acides sulfo-abiétiques et autres, que l'on dilue avec des huiles de pétrole. Le produit obtenu peut remplacer l'huile de lin.

Mélange oléagineux. Cushing Adams, Bellows Falls' Vt. — (Br. américain 709291.— 7 juin 1901. — 16 septembre 1902.)

A 60 parties de l'huile que l'on veut épaissir ou solidifier, on ajoute environ 7 parties d'une solution de caséine.

COMBUSTIBLES

Procédé de préparation d'un combustible solide au moyen de résine et de pétrole. J.-C. Berntrops et M. Van Ledden Hulsebosch, à Amsterdam. — (Br. américain 711380. — 12 juin. — 14 octobre 1902.)

On dissout de la résine dans du pétrole, puis décompose la résine par addition d'acide sulfurique et on sature l'acide par de la chaux.

Combustible artificiel. A. de Micheroux, à Marseille. — (Br. américain 711995. — 4 juin 1899. — 28 octobre 1902.)

On mélange du goudron de gaz à de la chaux et de la soude caustique et on y incorpore des acides organiques de la série grasse, de la poudre de charbon, des résidus de minerais, etc., puis on comprime.

SÉRUM ET ALIMENTS

Sérum antiglycosurique. Merck, à Darmstadt. — (Br. américain 705638. — 24 avril. — 29 juillet 1902.)

On fait à un animal des injections sous-cutanées ou intraveineuses de jus provenant des glandes supra-rénales, puis on extrait du sang de l'animal et en sépare le sérum.

Mélange propre à la conservation de la viande. E. Markowitz et F. Guthmann, à Berlin. — (Br. américain 711990. — 7 mars. — 28 octobre 1902.)

Ce mélange est formé de gélatine, d'agar-agar et de salicylate de sodium.

Procédé de préparation d'un extrait de lait. Otto Eberhard, à Ludwigslust. — (Br. américain 712274. — 20 septembre 1901. — 28 octobre 1902.)

Obtention d'albumine oxydée. H. Oppermann, à Berlin. — (Br. américain 704662. — 26 décembre 1901. — 15 juillet 1902.)

La caséine est mise en suspension dans l'eau et traitée par du peroxyde de magnésium.

Extrait alimentaire. G. Eichelbaum, à Berlin. — (Br. américain 708330. — 28 mars. — 2 septembre 1902.)

On obtient un aliment semblable à l'extrait de viande, en soumettant du lait à l'action d'un ferment peptonisant, puis le traitant par un acide minéral étendu qui transforme la lactose en glucoses, saturant l'acide, ajoutant de la levure et après fermentation, concentrant le liquide obtenu.

Production d'albumine soluble au moyen de petit lait. H.-V. Dunham, à New-York. — (Br. américain 709003. — 28 octobre 1901. — 16 septembre 1902.)

On concentre au-dessous de la température de coagulation de l'albumine, le sucre qui cristallise est séparé et dans le liquide filtré on précipite l'albumine par l'acide chlorhydrique, par exemple, on lave ensuite et sèche.

INDIGO

Réduction de l'indigo. Farbwerke, à Hœchst-s/Rhin. — (Br. américain 723007. — 29 juillet 1902.— 17 mars 1903.

L'indigo est mis en suspension dans une solution de sulfite, chauffée à 60-100° C., et au sein de laquelle on fait passer un courant électrique.

Mélanges renfermant de l'indigo. Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Brüning, à Hœcbst-s/M. — (Br. américain 726688. — 28 octobre 1902. — 28 avril 1903.)

On obtient des produits solubles dans l'eau en mélangeant les cétones résultant de la combinaison des aldéhydes aromatiques orthonitrées et l'acétone avec des sels d'acides sulfoniques de bases aromatiques benzylées. Les nouveaux produits qui résultent du mélange de l'orthonitrophényllacto acide méthylcétone avec des sels d'acides sulfoniques de bases aromatiques benzylées sont solubles dans l'eau et fournissent de l'indigo par addition d'alcalis.

Obtention d'indoxyle. Fabrique de produits chimiques de Bale, à Bâle. — (Br. américain 727270. — 25 oct. 1902. — 5 mai 1903.)

On obtient des corps indoxyliques en chauffant avec des alcalis caustiques et de l'oxyde de sodium des substances dérivées de la phénylglycine.

Indigo bromé. Arnold Rahtjen, à Hambourg. — (Br. américain 729217. — 9 juillet 1901. — 26 mai 1903.

On fait réagir à une température modérée le brome sur l'indigo.

Matière colorante indigotique halogénée. Badische anilin und Soda Fabrik, à Ludwigshafen. — (Br. américain 730148. — 11 février 1902. — 2 juin 1903.)

On obtient un indigo bromé en faisant successivement réagir sur l'acide cyan-méthyl anthranilique, le brome, un alcali caustique, l'anhydride acétique, un alcali caustique et l'air. On peut aussi faire réagir l'anhydride acétique, un alcali caustique et l'air sur l'acide phénylglycocolle orthocarboxylique bromé. Ou encore, en faisant réagir un alcali caustique et l'air sur le monobromoindoxyle acétylé.

Cette matière colorante qui renferme du brome ne communique à froid de teinte bleue ni à l'acide acétique glacial, ni au sulfure de carbone ni au chloroforme. Elle ne colore pas davantage l'alcool éthylique chaud.

PRODUITS ORGANIQUES

Procédé de production du camphène. Chemische Fabrik auf aktien, à Berlin. — (Br. américain 725890. — 4 juin 1902. — 21 avril 1903.)

On obtient du camphène exempt de chlore en chauffant un dérivé haloïde hydrogéné du pinène (le chlorhydrate par exemple) avec une base en solution aqueuse et en présence d'un savon qui sert de solvant au dérivé du pinène.

Sels de mercure de bases dérivées de l'éthylènediamine. Chemische Farrik auf Aktien, Berlin. — (Br. américain 726126. — 22 octobre 1900. — 21 avril 1903.)

On obtient des désinfectants qui n'ont pas d'action sur la peau, sont solubles dans l'eau, ont une réaction alcaline et peuvent être employés comme succédané du sublimé, en faisant réagir sur des sels de mercure des bases dérivées de l'éthylènediamine, concentrant la solution et lavant le résidu.

Procédé de production d'un dérivé de pinène. Portchester chemical C°, Niagara Falls. — (Br. américain 726783. — 11 décembre 1901. — 28 avril 1903).

En chauffant de l'essence de térébenthine anhydre avec de l'acide oxalique anhydre on obtient une huile bouillant environ à 185° C., d'un poids spécifique d'environ 0,902 et composée de dipentène, d'oxalate et de formiate de pinyle, d'oxalate et de formiate de bornéol et de camphre. Les oxalates peuvent être décomposés par les alcalis et le dipentène séparé par distillation fractionnées.

Procédé d'obtention de camphidone. C. F. Boehringer und Söhne, à Mannheim. — (Br. américain 727024. — 3 avril 1901. — 5 mai 1903.)

On électrolyse dans le compartiment cathodique d'une cellule électrolytique une solution d'acide amidocamphorique dans l'acide sulfurique, on neutralise la plus grande partie de l'acide par addition de carbonate de sodium, puis on extrait par le chloroforme la camphidone formée. Ce corps possède la formule $C^{10}H^{17}AzO$, il fond à 220° C., se sublime à une température plus élevée et fond à 308° C. Il possède une saveur amère fraîche. Il est facilement soluble dans presque tous les solvants ordinaires à l'exception de l'eau froide. Son picrate est en cristaux aciculaires jaunes.

PIGMENTS

Procédé d'obtention de pigments. W. J. Armbruster, à Saint-Louis Mo. — (Br. américain 731152. 25 août 1902. — 16 juin 1903.)

On mélange des solutions de sulfate de zinc et de soude caustique puis on ajoute des solutions de carbonate de sodium et de sulfite de baryum.

Procédé d'obtention de pigments. W. J. Armbruster, à Saint-Louis Mo. — (Br. américain 731153. — 25 août 1902. —16 juin 1903.)

On mélange des solutions de façon à obtenir un précipité de carbonate de zinc et de baryum et de sulfate de baryum, puis on ajoute finalement une solution de sulfate de zinc qui forme un précipité de sulfure de zinc.

Procédé pour la production de lithopone et de sulfate de sodium. W. D. Gilman, à Baltimore M. D. — (Br. américain 732732. — 30 octobre 1902. — 7 juillet 1903.)

Au sel résiduaire de la fabrication de l'acide nitrique on ajoute du zinc en excès, lorsque l'acide est complètement neutralisé, on purifie la solution en précipitant le fer, l'alumine, etc., puis on ajoute du sulfure de baryum, il se précipite du lithopone et par concentration de la liqueur on obtient du sel de Glauber.

Procédé d'obtention de couleurs à l'eau. S. S. et B. Ruston, à Syracuse N. Y. — (Br. américain 732894, 732895 et 732896. — 7 juillet 1903.)
Ces couleurs sont à base de caséine.

Production de pigments au moyen de scories. Luis Wirtz, à Londres. — (Br. américain 733308. — 29 septembre 1902. — 7 juillet 1903).
On traite les scories par l'acide chlorhydrique ou une solution de chlorure, puis on ajoute au liquide filtré un sulfite métallique convenable, il se forme un précipité qu'on sépare et sèche.

Production de pigments. W. J. Armbruster, à Saint-Louis Mo. — (Br. américain 733612. — 31 octobre 1902. — 14 juillet 1903.)
On mélange des solutions d'hydrate de baryum et d'un sel de zinc autre que le sulfate, mais en présence d'un sulfate à base autre que le zinc, de façon à ce que le baryum soit précipité à l'état de sulfate et le zinc à l'état d'hydrate. On emploiera par exemple : du nitrate de zinc et du sulfate de sodium.

Obtention d'un pigment blanc. W. J. Armbruster, à Saint-Louis Mo. — (Br. américain 719415. — 26 mai 1902. — 3 février 1903.)
On mélange des solutions renfermant approximativement 161 kilogrammes de sulfite de zinc, 106 kilogrammes de carbonate de sodium et 338 kilogrammes de sulfite de baryum.
Le précipité formé renferme à peu près 233 parties de sulfite de baryum, 97 parties de sulfite de zinc et 197 parties de carbonate de baryum.

Pigment à base de plomb. A. Charlier, à Glasgow. — (Br. américain 720670. — 4 avril 1902. — 17 février 1903.)
La litharge en suspension dans de l'eau acidifiée est soumise, sous une pression de 200 livres, à l'action du gaz carbonique.

Pigment à base de zinc et de baryum. W. J. Armbruster, à Saint-Louis Mo. — (Br. américain 724234. — 21 juillet 1902. — 31 mars 1903.)
On mélange des solutions renfermant des quantités équimoléculaires d'hydrate de baryum, de chlorure de zinc et d'un carbonate alcalin.

Pigment à base de zinc et de baryum. W. J. Armbruster, à Saint-Louis Mo. — (Br. américain 724234. — 4 août 1902. — 31 mars 1903.)
A du sulfite de zinc en solution on ajoute l'hydrate d'un métal alcalin puis du sulfure de baryum, on recueille le précipité formé et on peut par calcination transformer l'hydrate de zinc en oxyde.

Pigment. W. N. Blakeman, New-York N. Y. — (Br. américain 726623. — 9 juin 1902. — 28 avril 1903.)
On introduit de l'hydroxyde de zinc gélatineux ou non dans un pigment renfermant de l'oxyde de zinc et un autre hydroxyde.

Pigment. W. J. Armbruster, à Saint-Louis Mo. — (Br. américain 726239.— 26 juillet 1902.— 28 avril 1903.)
A une molécule de chlorure de zinc, on ajoute une molécule d'hydrate de baryum, puis on ajoute une molécule de sulfite de zinc, on recueille le précipité de sulfite de baryum et d'hydrate de zinc et on transforme ce dernier en oxyde.

Pigment. A.-S. Ramaye, Cleveland-Ohio.— (Br. américain 708584.— 17 février.— 9 septembre 1902.)
L'hydrate basique $Fe^2O^3Fe^2(OH)^6$ est imprégné de matières colorantes. La préparation de cet hydrate fait l'objet du brevet de même date n° 708585.

PRODUITS ORGANIQUES A USAGE MÉDICAL

Procédé de traitement des glandes surrénales. Jokichi Takamine, à New-York. — (Br. américain 730175. — 5 novembre 1900 — 2 juin 1903.)
Les glandes divisées en petits fragments sont traitées par l'eau à une température convenable, puis on presse et filtre.
Le filtrat est suffisamment concentré pour que les matières albuminoïdes puissent se séparer et les sels cristalliser par addition d'une certaine quantité d'alcool.
On chasse l'alcool, concentre de nouveau et ajoute une solution alcaline caustique pour dissoudre le produit et assez de chlorure d'ammonium, pour saturer l'excès d'alcali, on fait alors cristalliser, lave à l'eau et à l'alcool et sèche. On peut purifier en redissolvant dans l'acide acétique dilué, ajoutant de l'alcool fort pour précipiter les sels minéraux, filtrant et précipitant par l'ammoniaque.

Produit azoté provenant des glandes surrénales. Jokichi Takamine, à New-York. — (Br. américain 730176. — 5 novembre 1900. — 2 juin 1903.)
Cette substance extraite des glandes surrénales se présente sous la forme de cristaux blanchâtres fusibles à 207° C, difficilement solubles dans l'eau à la température ordinaire et facilement solubles dans les acides ou les alcalis et formant des sels avec les acides. Ils présentent une réaction alcaline et ont pour formule $C^{10}H^{15}AzO^3$. Ils donnent une coloration verte avec le perchlorure de fer et une coloration rouge avec l'iode.
Cette substance n'est pas précipitée par les réactifs ordinaires des alcaloïdes et possède les caractères physiologiques de l'extrait des glandes surrénales.

Procédé de préparation et d'extraction du principe actif des glandes surrénales. Jokichi Takamine, à New-York. — (Br. américain 730196-730197-730198. — 5 novembre 1900. — 2 juin 1903.

Ces brevets ne sont que des variantes des deux brevets précédents. — Voir aussi Brevet allemand 131446. — *Moniteur Scientifique-Quesneville* 1903, p. 105.

SUCRE

Obtention de sucre et de plomb. Alfred Wohl, à Charlottenburg. — (Br. américain 726130. — 16 septembre 1898. — 21 avril 1903.)

Ce procédé consiste à ajouter de l'oxyde de plomb à une solution impure contenant du sucre, puis à laisser cristalliser le bichromate et à ajouter une nouvelle quantité d'oxyde de plomb.

Sirop de sucre de cannes. J. Tillmann, à Quitman Ga.— (Br. américain 729976.— 18 octobre 1902. 2 juin 1903.)

Le jus est cuit à consistance sirupeuse, écumé, additionné de nitrate de potassium et d'eau puis écumé de nouveau.

Traitement des jus sucrés. J. W. de Castro, à New-York. — (Br. américain 729920. — 1er décembre 1902. — 2 juin 1903.)

La chaux est ajoutée pendant que le jus est traité par l'acide carbonique.

Traitement des sirops. A. Grantzdörffer, à Magdebourg. — (Br. américain 730111. — 2 février. — 2 juin 1903.)

Dans l'appareil à cuire on fait passer un courant d'acide carbonique qu'on a préalablement amené à la température du liquide ou sirop dans l'appareil.

Nouveau Saccharimètre. A. B. Lyons, à Détroit Mic. — (Br. américain 730674. — 18 mars 1902. — 9 juin 1903.)

Traitement des vinasses et résidus de distilleries. C. G. Sudre et C. V. Thierry, à Paris. — (Br. américain 732234. — 29 août 1900. — 30 juin 1903).

Ces résidus sont concentrés jusqu'à consistance sirupeuse, puis on chauffe sous une faible épaisseur à une température de 200 à 220° C. et en l'absence d'air on recueille les gaz qui se dégagent.

Les résidus pulvérulents qui se forment ainsi sont portés à une température de 500-600° C. (Bien que le brevet n'en fasse pas mention, c'est évidemment la glycérine qu'on se propose ainsi de récupérer).

Appareil pour la préparation du saccharate de chaux. American Sugar Refining C°, à Jersey City. — (Br. américain 634164. — 14 janvier. — 21 juillet 1903.)

Procédé de préparation du saccharate de chaux. American Sugar Refining C°, à Jersey City. — (Br. américain 634223. — 19 janvier. — 21 juillet 1903.)

Obtention de lait en poudre. H. V. Dunham, à New-York. — (Br. américain 723254. — 11 août 1902. — 24 mars 1903.)

Le lait écrémé ou non est amené à une température de 93° C environ, rapidement refroidi, puis amené à une concentration égale à 23° Bé par chauffage dans le vide à une température d'environ 43°. On ajoute alors de la poudre de lait préparée, sèche, pour absorber l'excédent d'eau, on sèche et pulvérise.

Procédé de purification et de désulfuration du pétrole. — (Br. américain 723368. — T. F. Colin, à Élisabeth N. J. et O. P. Amend, à New-York.)

Ce procédé dans lequel le soufre des huiles de pétrole n'est pas séparé par précipitation, consiste à traiter les huiles par un oxydant tel que l'hypochlorite de chaux en liqueur alcaline et en présence de nitrate manganeux à une température convenable, puis à détruire l'excès de chlore par du sulfite ferreux.

Procédé de préparation de produits élastiques à base d'albumine. A. Clanson-Kaas, à Copenhague. — (Br. américain 724810. — 6 février 1902. — 7 avril 1903.)

A un albuminate on ajoute soit de l'alumine soit un sel d'aluminium. On peut ensuite ajouter un saccharate et de la colle.

Mélange gazeux. Stereopticon et Film Exchange à Chicago. — (Br. américain, 724416. — 20 juillet 1901. — 7 avril 1903.)

Ce mélange est formé d'oxygène, d'azote et d'acétylène, il ne renferme pas moins de 28 % de carbure, 33 % d'oxygène et 17 % d'azote.

Composition pour enlever le vernis. J. E. Miller, à Monroeton Pa. — (Br. américain 725002. — 20 juin 1902. — 7 avril 1903.)

On mélange 3 parties, en poids, d'alcool, 2 parties d'acétate d'amyle, 1 partie d'acétone et 1 partie d'éther butyrique.

Procédé d'extraction de la lactose du petit lait. Alex. V. Ramage, à Cleveland, Ohio. — (Br. américain 730703. — 27 janvier 1902. — 9 juin 1903.)

On rend le petit lait légèrement alcalin, on le concentre de moitié, sépare les matières protéiques, concentre de nouveau jusqu'à environ 1/6 de son volume et ajoute suffisamment d'alcool méthylique pour précipiter la lactose.

Obtention d'une substance alimentaire au moyen de la caséine. Alex. S. Ramage à Cleveland, Ohio. — (Br. américain 730702. — 27 janvier 1902. — 9 juin 1903.)

La caséine est chauffée sous pression jusqu'à ce qu'elle soit transformée en un liquide.

Antiseptique soluble. René Köhler, à Lyon-Monplaisir.—(Br. américain 731578.— 23 mars.— 23 juin 1903.)

Ce produit est constitué par un mélange de trioxyméthylène et de sulfite de sodium.

Procédé de préparation de fromage. Walter Cole, à Montréal (Canada). — (Br. américain 731432. — 8 septembre 1902. — 23 juin 1903.)

Une petite quantité de la partie légère séparée du lait est acidifiée puis oxydée par aération à la température ordinaire pendant 15-30 minutes, on l'ajoute ensuite au lait et après 13 heures au plus, on soutire le petit lait.

Nouvel aliment pour remplacer les œufs. The Caseïn C° of America, à New-Jersey. — (Br. américain 732929. — 6 novembre 1902. — 7 juillet 1903.)

A de la caséine humide on ajoute du lait desséché et du bicarbonate de soude, on mélange intimement, puis on ajoute de l'albumine et du sel, on mélange de nouveau et on sèche.

PRODUITS CHIMIQUES INORGANIQUES

Procédé d'obtention du bichromate de sodium. Peter Spence and Sons, à Manchester. — (Br. américain 725501. — 13 mai 1901. — 14 avril 1903.)

Dans une solution renfermant du chromate de sodium et de l'ammoniaque on fait passer un courant d'acide carbonique jusqu'à ce qu'environ la moitié de la soude ait été précipitée sous forme de bicarbonate de sodium que l'on sépare de la solution qui renferme du chromate de sodium et du chromate d'ammonium. On chasse l'ammoniaque de cette solution par l'ébullition et on concentre le bichromate de sodium qui a pris naissance.

Procédé d'obtention d'alumine. C. A. Doremus, à New-York. — (Br. américain 725683. — 22 mars 1901. — 21 avril 1903.)

On fait agir sur des substances alumineuses un acide contenant du fluor et on soumet le fluorure obtenu à l'action de la vapeur surchauffée.

Procédé de purification de la saumure. G. N. Vis, à Schweizerhalle près Bâle. — (Br. américain 725896. — 29 juillet 1901. — 21 avril 1903.)

La saumure est additionnée d'une quantité de carbonate de magnésium suffisante pour transformer tous les sels de chaux en carbonate de calcium. On filtre, concentre par évaporation et sépare le sel déposé, à la liqueur mère on ajoute de la chaux qui précipite de la magnésie qu'on lave, carbonate et emploie de nouveau pour la purification d'une nouvelle quantité de saumure.

Procédé d'obtention d'acide sulfurique anhydre. Farbwerke, autrefois Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst. s/M. — (Br. américain 726076. — 19 juin 1901. — 21 avril 1903.)

On obtient de l'anhydride sulfurique au moyen de gaz renfermant environ 7 % d'anhydride sulfureux et 9 % d'oxygène en envoyant environ 120 litres de ce mélange sur 1 kilogramme d'amiante platinée chauffée à 500° C. environ, puis en faisant passer le mélange gazeux sur une deuxième fraction d'amiante platinée chauffée à 400° C. environ.

Production de chlorure titaneux. Howard Spence, à Manchester. — (Br. américain 723217. — 15 août 1902. — 17 mars 1903.)

Ce nouveau composé qui est un puissant agent de réduction, est facilement soluble dans l'eau, sa couleur est lilas. On l'obtient en électrolysant dans le compartiment cathodique une solution de chlorure titanique, l'anode plongeant dans une solution d'acide dilué.

Procédé et appareils pour la production de l'anhydride sulfurique. General Chemical C°, à New-York. — (Br. américain 723595 et 723596. — 12 juin 1902. — 24 mars 1903.)

Le procédé est basé sur l'emploi de substances catalytiques dans des appareils pour la description desquels un dessin explicatif serait nécessaire.

Procédé d'obtention d'acide sulfurique et d'oxydes métalliques. H. S. Blackmore, à Mount Vernon N. Y. — (Br. américain 724251. — 14 février 1900. — 31 mars 1903.)

On traite du sulfate d'aluminium par exemple par de la vapeur surchauffée à une température légèrement inférieure à celle à laquelle commence la décomposition de l'acide sulfurique, on recueille les vapeurs et enlève l'oxyde formé.

Appareil pour la production d'acide sulfurique. O. H. Eliel, à Lasolle. Ill. — (Br. américain 725427. — 24 septembre 1902. — 14 avril 1903.)

Procédé d'extraction du brome. A. W. Smith, à Cleveland.

On fait passer les gaz chargés de brome dans une solution de carbonate de potassium et les gaz qui s'échappent sont envoyés sur un hydrate alcalino-terreux.

Procédé d'obtention des dérivés azotés. F. E. Polzeniusz, à Francfort s/M. — (Br. américain 725361. — 20 mai 1902. — 17 avril 1903.)

On chauffe, dans une atmosphère d'azote, un mélange de carbure et de chlorure de calcium.

Procédé de traitement des minerais de cuivre. G. H. Waterbury, à Denver, Colorado. — (Br. américain 724414. — 29 janvier. — 31 mars 1903.)

Les minerais, convenablement broyés, sont traités par une solution renfermant un acide, du sel ordinaire et du bioxyde de manganèse. Le mélange est maintenu à une température convenable et agité. L'opération s'effectue en vase clos.

Production d'alliages. W. C. Tilden, à Washington. — (Br. américain 724524. — 31 octobre 1901. — 7 avril 1903.)

On forme d'abord un bain métallique dans lequel on fond successivement les autres métaux dans l'ordre inverse de leur fusibilité.

Procédé de traitement des minerais de zinc. Empire zinc C°, à Denver. (Br. américain 724637. — 23 juin 1902. — 7 avril 1903.)

Les minerais de zinc renfermant des métaux précieux sont additionnés de fer et de charbon placés en vase clos et le zinc distillé. Le résidu est pulvérisé, on sépare magnétiquement le fer qui entraîne avec lui les métaux précieux.

Procédé de traitement des minerais de cuivre carbonatés ou oxydés. H. R. Ellis, à Salt Lake City. — (Br. américain 725548. — 7 octobre 1902. — 14 avril 1903.)

Les minerais pulvérisés sont lixiviés avec une solution renfermant des carbonates ou bicarbonates de soude ou de potasse jusqu'à ce que tout le cuivre soit dissous, puis on électrolyse ensuite la solution ainsi obtenue.

Procédé de traitement des minerais d'or. T. B. Joseph, à Mercur, Utah. — (Br. américain 725257).

Les minerais broyés sont lixiviés avec une solution renfermant du cyanure de potassium, du brome, de l'hydrate de calcium et de l'acide carbonique, on injecte en même temps dans la solution de l'air comprimé.

Traitement des mattes, etc. Hermann Thofehrn, à Paris. — (Br. américain 725297. — 17 décembre 1902. — 7 avril 1903.)

Sur la surface du bain métallique en fusion, on injecte un mélange d'air et de vapeur, un agent oxydant constitué par l'oxyde granulé du métal à obtenir, un flux métallurgique et enfin des hydrocarbures.

Procédé de préparation du phosphore. General Chemical C°, à New-York N. Y. — (Br. américain 733316. — 9 décembre 1902. — 7 juillet 1903.)

Des substances phosphatées sont soumises à l'action décomposante d'un courant électrique, il se forme des phosphures qui, traités par l'eau, donnent des hydrures de phosphore que l'on peut dissocier par la chaleur ou par l'étincelle électrique.

Appareil pour la production du phosphore. General Chemical C°, à New-York N. Y. — (Br. américain 733017. — 2 mai. — 7 juillet 1903.)

On décrit dans ce brevet l'appareil employé dans le procédé faisant l'objet du brevet ci-dessus.

Procédé de préparation du brome. H. H. Dow, à Midland Mich. — (Br. américain 733466 et 733467. — 6-21 mai 1903. — 14 juillet 1903.)

Les solutions renfermant des bromures sont oxydées, on classe ensuite le brome libéré qu'on reçoit dans une solution de bromure pur où il est alors transformé en bromure.

Condenseur pour acide nitrique ou autres. W. Bale, Hayle et Orme, à Londres. — (Br. américain 733452. — 6 décembre 1902. — 14 juillet 1903.)

Procédé pour l'obtention de litharge. Union Lead and Oil C°, à New-Jersey. — (Br. américain 733896. — 18 octobre 1900. — 14 juillet 1903.)

Sur une couche de plomb fondu on fait passer la flamme oxydante d'un hydrocarbure mélangée d'air et de vapeur.

Obtention de sulfites au moyen de mattes. Otto Meurer, à Cologne. — (Br. américain 733590, du 21 avril 1902.)

La matte est mélangée à du bisulfure de fer, du charbon et un sulfite alcalin. On chauffe ensuite en l'absence d'air, puis on laisse la masse s'effriter à l'air et s'oxyder et enfin on lessive.

Obtention de carbonate de chaux et de carbonate de magnésie. F. S. Young Norristown, Pa. — (Br. américain 734030. — 3 avril 1902. — 21 juillet 1903.)

On fait un mélange d'eau et de dolomie calcinée, la magnésie se dépose tandis que la chaux entre en dissolution. La magnésie est ensuite transformée en carbonate ou en bicarbonate auquel on ajoute de la magnésie pour le transformer en carbonate. Il y a d'autres revendications de ce genre.

Procédé d'obtention d'acide chlorhydrique. G. E. Hipp, à Buffalo N. Y. — (Br. américain 726533. — 14 avril 1902. — 28 avril 1903.)

Le résidu de la fabrication de l'acide nitrique contenant environ 33 °/₀ d'acide sulfurique, 59 °/₀ de sulfate de sodium, 7,40 °/₀ d'eau, de l'arsenic, du selénium, du plomb etc., est dissous dans l'eau puis additionné d'un sulfure alcalin. On fait bouillir, concentre et clarifie, puis introduit dans un four et ajoute du chlorure de sodium.

Procédé de récupération du brome. C. D. Grove, à Colorado Springs. — (Br. américain 728566. — 9 janvier. — 19 mai 1903.)

Dans la solution bromée et alcaline, d'où les métaux précieux ont été précipités, on ajoute de l'hydrogène sulfuré afin de transformer les bromates en bromures.

Procédé de traitement du kaolin pour la production de carborundum et d'alumine. F. C. Weber. — (Br. américain 728528. — 3 novembre 1902. — 19 mai 1903.)

Le kaolin est calciné et le silicate d'alumine anhydre est pulvérisé puis mélangé à du coke en poudre et le mélange porté à la température du four électrique. Il se forme du carborundum cristallisé,

du carbure d'aluminium et de l'oxyde de carbone. La masse solide ainsi obtenue est traitée par l'eau, le carbure d'aluminium est décomposé en méthane et alumine, qu'on sépare du carborundum non décomposé.

Production d'acide sulfurique. Max NEUMANN, à Hambourg. — (Br. américain 725643. — 10 août 1902. — 2 juin 1903.)

Les gaz des fours sont envoyés dans une série de tours de Glover et d'appareils intermédiaires dans lesquels les gaz peuvent être refroidis ou réchauffés.

Production de peroxyde de calcium hydraté. G. F. JAUBERT, à Paris.— (Br. américain 729767. — 27 décembre 1900. — 2 juin 1903.)

On mélange, à l'état sec, de la chaux éteinte et de l'hydrate de peroxyde de sodium, on expose ensuite le mélange à l'air humide exempt d'acide carbonique, jusqu'à ce qu'il ait absorbé une certaine quantité d'humidité.

Procédé d'obtention d'anhydride sulfurique. A. CLEMM et W. HASENBACH, à Mannheim. — (Br. américain 729735. — 1er avril 1901. — 2 juin 1903.)

Les gaz avant d'arriver en contact avec les substances platinées ont d'abord passé sur des oxydes de chrome, de cuivre puis au travers d'un filtre formé de substances poreuses (*sic*).

Procédé d'obtention d'oxyde de sodium. FABRIQUES DE PRODUITS CHIMIQUES, à Bâle. — (Br. américain 731746. — 25 octobre 1902. — 23 juin 1903.)

On chauffe à une température supérieure à 400° C. un mélange de peroxyde de sodium et de sodium métallique additionné d'une petite quantité d'un alcali caustique. Vers la fin de l'opération le chauffage s'effectue en vase clos.

Appareil pour la production d'anhydride sulfurique. CARL. DANB, à Anvers. — (Br. américain 731758. — 10 mars 1902. — 23 juin 1903.)

Production de silicium au moyen de silicates d'alumine. C .H. HOMAN, à Christiania (Norwège). — (Br. américain 732410. — 13 octobre 1902. — 30 juin 1903.)

L'argile ordinaire, par exemple, est mélangée à de l'aluminium en poudre et le mélange porté dans un four électrique, on entre à une température suffisante pour réduire l'acide silicique et d'autres corps réductibles. On sépare ensuite le silicium du résidu constitué par de l'alumine.

Procédé d'obtention de peroxyde de calcium. G. F. JAUBERT, à Paris. — (Br. américain 733047. — 27 décembre 1900. — 7 juillet 1903.)

On traite du lait de chaux par du dioxyde de sodium et on agite tant qu'il reste un peu de ce dernier en solution, puis on filtre pour rassembler le dioxyde de sodium (*sic*) (sans doute : peroxyde de calcium) qu'on lave et sèche.

PRODUITS CHIMIQUES ORGANIQUES

Procédé de préparation de la camphidine. C. BŒHRINGER UND SÖHNE, à Mannheim. — (Br. américain 727026. — 3 avril 1901. — 5 mai 1903.)

On électrolyse dans le compartiment cathodique d'une cellule électrolytique une solution d'acide imidocamphorique dans l'acide sulfurique, on sature en partie l'acide sulfurique par du carbonate de sodium et on extrait par le chloroforme la camphidone formée. On sursature ensuite par un alcali, et extrait par un courant de vapeur d'eau la camphidine. Ce corps possède la formule $C^{10}H^{19}Az$, il fond à 188° C· ; à cette température c'est un liquide incolore bouillant à 209° C, C'est une base forte, difficilement soluble dans l'eau et possédant une odeur de camphre.

Procédé de préparation de l'hydroxylamine. C. F. BŒHRINGER UND SÖHNE, à Mannheim. — (Br. américain 727025. — 24 février 1902. — 5 mai 1903.)

L'hydroxylamine est obtenue par la réduction électrolytique de l'acide nitrique. La cathode de la cellule renferme de l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique est ajouté à cet acide de telle façon qu'il y ait sans cesse un léger dégagement d'hydrogène.

Procédé d'obtention d'albumine. DITTMAR FINKLER, à Bonn. — (Br. américain 728385. — 4 novembre 1902. — 19 mai 1903.)

Les substances renfermant de l'albumine sont lavées avec une solution alcaline, puis avec une solution acide chaude, de façon à dissoudre le tissu collogénique, la graisse et autres impuretés.

Acide amido-oxybenzylsulfonique. FARBENFABRIKEN, à Elberfeld. — (Br. américain 729054. — 20 février. — 36 mai 1903.)

A l'état libre, cet acide métaamidoorthoxybenzylsulfonique est une poudre blanche soluble dans l'eau chaude, à peu près insoluble dans l'éther, l'alcool et l'acétone.

Procédé d'oxydation des produits organiques. FARBWERKE, à Hœchst-s/M. — (Br. américain 729502. — 11 mars. — 26 mai 1903.)

Les composés organiques, placés en solution, sont électrolysés en présence d'un dérivé du cérium.

Procédé d'obtention d'amines aromatiques substituées. RUDOLF LASSER, à Berlin. — (Br. américain 729876. — 3 novembre 1902. — 2 juin 1903.)

On obtient des produits de substitutions nitrés ou halogénés des amines aromatiques qui se combinent à l'anhydride phtalique, en introduisant l'halogène ou AzO^2 dans la phtalimide correspondante qu'on décompose au moyen d'amines aromatiques.

Procédé d'obtention d'un composé organique. Carbonydrate Chemical C°, à New-York. — (Br. américain 632480. — 11 septembre 1902. — 30 juin 1903.)

On fait passer de l'acétylène sur un sel réducteur tel qu'un sulfate double de protoxyde de chrome et d'ammonium pour le transformer en éthylène qu'on envoie sur du parabromoisopropylbenzène puis sur du sodium et enfin on met le produit en contact avec de la vapeur surchauffée.

Procédé d'obtention d'éthers de la cellulose. G. W. Miles, à Belmont Mass. — (Br. américain 733729. — 27 mai 1901. — 14 juillet 1903.)

Ces éthers sont obtenus en traitant la cellulose à une température inférieure à 100° C. par l'anhydride d'un acide gras en présence d'une substance anhydre qui, en présence d'eau, hydrolyserait la cellulose

On obtient un acétate de cellulose, par exemple, en traitant de la cellulose fibreuse par un mélange d'anhydre acétique avec un liquide obtenu en ajoutant de l'anhydride acétique dans de l'acide acétique glacial. On maintient la réaction pendant 2 ou 3 heures à une température de 70° C. environ, on lave à l'eau et sèche le précipité obtenu.

Acétylcellulose. Farbenfabriken, à Elberfeld. — (Br. américain 734123. — 8 janvier 1902. — 21 juillet 1903.)

L'acétylcellulose qui fait l'objet de ce brevet est facilement soluble dans l'alcool, en solution alcoolique concentrée, à froid elle constitue une masse semblable à la gélatine et elle se liquéfie par la chaleur. Elle se précipite sous forme de flocons blanc par addition d'eau à ses solutions dans l'alcool, l'acétone ou l'acide acétique glacial.

MÉTALLURGIE. — ÉLECTROMÉTALLURGIE

Procédé de production de l'aluminium et de ses alliages. Peniakoff, à Hug (Belgique). — (Br. américain 728129. — 26 novembre 1895. — 12 mai 1903.)

Un sulfure d'aluminium poreux ou un sulfure double d'aluminium et d'un autre métal, est traité par un gaz hydrocarburé à une température suffisante pour effectuer la réduction. Le produit résultant est ensuite fondu avec un flux approprié.

Procédé d'extraction de l'or. F. W. Martino, à Sheffield. — (Br. américain 726659. — 30 septembre 1901 et 12 mai 1903.)

A la solution chaude et acidulée de cyanure renfermant de l'or on ajoute du sulfocarbure de baryum.

Procédé pour chlorer ou bromer les minerais. J. D. Hawkins et W. Fox, à Colorado Springs, — (Br. américain 727626. — 29 septembre 1902. — 12 mai 1903.)

Les minerais sont traités par de la glace renfermant des cristaux d'hydrate de chlore, puis on élève assez la température pour libérer le chlore.

Procédé d'extraction de l'or. T. B. Joseph, à Salt Lake City. — (Br. américain 728397. — 10 septembre 1902. — 19 mai 1903.)

Les minerais sont lixiviés avec une solution renfermant du cyanure de potassium, de la chaux et du peroxyde de baryum. Dans le mélange on fait passer un courant d'acide carbonique.

Mélange à souder. M. P. Shaffer, à Vandergrift Pa. — (Br. américain 729428. — 16 février. — 26 mai 1903.)

On mélange 16 parties de limaille de fer, 4 parties de sel ammoniac et 4 parties de borax calciné.

Procédé pour souder les métaux. Hans Goldscmidt, à Essen-s/Rhur. — (Br. américain 729573. — 3 décembre 1900, 2 juin 1903.)

Ce brevet couvre le procédé déjà décrit dans lequel on utilise la chaleur dégagée pendant la combustion d'un mélange d'oxyde de fer par exemple et d'aluminium.

Procédé d'extraction de l'or. Siemens et Halske Aktiengesellschaft, à Berlin. — (Br. américain 725895. — 17 juin 1901. — 21 avril 1903.)

Les substances aurifères sont lixiviées avec une solution renfermant du cyanure de potassium, des rhodamines, des hyposulfites et du chlorure de sodium.

Nouvel alliage. W. G. Stevens, à Memphis Ten. — (Br. américain 726588. — 17 février. — 28 avril 1903.)

On fond et mélange 75 $^0/_0$ de cuivre, 20 $^0/_0$ d'étain, 2,5 $^0/_0$ de borax et 2,5 $^0/_0$ de noir de lampe.

Procédé d'obtention de fer finement divisé et électrolytiquement actif. Thomas Edison. — (Br. américain 727118. — 21 octobre 1902. — 5 mai 1903.)

Contrairement au titre de ce brevet, il semble que par le procédé décrit, on obtienne non pas du fer, mais de l'oxyde de fer, ce qui expliquerait pourquoi on aurait ajouté : « électrolytiquement actif ».

On réduit à chaud de l'oxyde ferrique par l'hydrogène jusqu'à ce qu'on obtienne un oxyde électrolytiquement actif, on laisse refroidir en présence d'hydrogène et en évitant toute action oxydante, puis on introduit de l'eau de façon à noyer l'oxyde et éviter son oxydation par l'air.

Procédé de traitement des minerais réfractaires renfermant des métaux précieux. W. F. Downs, à Jersey City. — (Br. américain 726884. — 26 juillet 1902. — 5 mai 1903).

Les minerais renfermant des impuretés telles que l'arsenic, le tellure, etc. sont grillés, réduits en poudre fine, mélangés avec du charbon et un composé de sodium susceptible de libérer du sodium par la chaleur, puis le mélange mis en briquettes que l'on chauffe, les substances volatiles se dégagent, le sodium entre en combinaison avec les impuretés tandis que les métaux précieux sont alors facilement extractibles de la masse dans laquelle ils se trouvent répartis.

Procédé d'extraction et de séparation de l'argent. G. V. Guzman, à Sucre (Bolivie). — (Br. américain 729760. — 19 mai 1902. — 2 juin 1903.)

Les minerais grillés sont traités par une solution renfermant des chlorures cuivreux et cuivriques, cette solution passe ensuite sur du cuivre granulé sur lequel l'argent se dépose.

Procédé au cyanure d'ammonium pour le traitement des minerais de cuivre, de nickel ou de zinc renfermant des métaux précieux. David Mosher, à San-Francisco. — (Br. américain 730835. — 19 janvier. — 9 juin 1903.)

Les minerais réfractaires renferment du soufre, du tellure et de l'arsenic en même temps que du cuivre, du zinc, du nickel, de l'or et de l'argent, sont préalablement grillés au rouge sombre pour transformer les métaux en sulfates, tellurates et arséniates ; les produits de réduction sont ensuite oxydés par une solution ammoniacale très diluée (?) puis on procède à la lixiviation au moyen d'une solution de cyanure d'ammonium renfermant de l'oxyde ou de l'hydroxyde cuprique en quantité plus que suffisante pour former des cyanures doubles métalliques.

Procédé de traitement des minerais. E. D. Kandall, à Brooklyn N. Y. — (Br. américain 730462. — 26 mars 1902. — 9 juin 1903.)

La magnétite aurifère pulvérisée est mélangée à de la pyrite aurifère également pulvérisée et le mélange est chauffé en évitant tout d'abord l'action oxydante de l'air, puis au contraire on fait arriver de l'air sur la masse chauffée et après refroidissement on procède à la lixiviation avec de l'eau renfermant du chlore, du brome ou un cyanure.

Production de métaux alcalins. Chemische Fabrik Griesheim Elektron, à Francfort s/M. — (Br. américain 730979. — 17 avril 1902. — 16 juin 1903.)

On chauffe dans un appareil distillatoire, un mélange d'aluminium et de fluorure alcalin.

Procédé d'extraction de l'or et de l'argent. T. B. Joseph, à Mercur-Utah. — (Br. américain 732639. — 21 juin 1902. — 30 juin 1903.)

Ce procédé consiste à lixivier les minerais amenés à un état convenable par une solution contenant de l'eau, du cyanure de potassium, du brome, de l'hydrate de calcium, du peroxyde de baryum et de l'acide carbonique.

Le mélange est continuellement agité par injection d'air.

Procédé de traitement des minéraux. T. B. Joseph, à Salt Lake City Utah. — (Br. américain 732641. — 10 septembre 1902. — 30 juin 1903.)

Les minerais amenés à un état convenable sont lixiviés avec une solution renfermant de l'eau, de l'acide sulfurique, du chlorure de sodium, de l'acide nitrique, du permanganate de potassium et de l'hyposulfite de soude.

Procédé d'extraction de l'or de ses minerais. H. R. Cassel, à New-York N. Y. — (Br. américain 732708. — 22 octobre 1902. — 7 juillet 1903.)

On traite une solution de bromure alcalin par un acide pour obtenir une solution de brome libre (*sic*) qui sert à lixivier les minerais. A la liqueur tenant l'or en solution, on ajoute un bromate et un acide, on chasse le brome et précipite l'or, les vapeurs de brome sont reçues dans une solution alcaline qui après avoir été acidulée est employée de nouveau à la lixiviation.

Appareil pour l'extraction de l'or des minerais. H. R., Cassel, à New-York N. Y. — (Br. américain 732709. — 22 octobre 1902. — 7 juillet 1903.)

On donne le schéma de l'appareil employé dans le procédé mentionné ci-dessus.

Production de sulfure de zinc au moyen de scories cuprifères. F. Brünjes, à Langelsheim. — (Br. américain 733000. — 11 août 1902. — 7 juillet 1903.)

Les scories renfermant de l'oxyde de zinc et d'autres métaux à chlorures solubles sont traitées par l'acide chlorhydrique dilué, il se forme des chlorures de zinc, de fer, de calcium, etc. et il se dégage de l'hydrogène sulfuré avec lequel le zinc est précipité à l'état de sulfure.

Procédé d'extraction du zinc. E. H. Hopkins, à Londres. — (Br. américain 731184. — 16 juin 1902. 16 juin 1903.)

Les substances renfermant du zinc sont chauffées avec un réducteur en l'absence d'air ou de flammes oxydantes, les vapeurs sont envoyées sur une masse de charbon chauffée à une température légèrement supérieure à celle à laquelle le zinc se solidifie et inférieure à celle à laquelle il se volatilise.

Procédé d'extraction de l'or et de l'argent des boues qu'on ne peut lixivier. J. T. Terry, à Altar-Mexico. — (Br. américain 731631. — 9 septembre 1902. — 23 juin 1903.)

Ces boues sont répandues à la surface d'une solution cyanurée renfermant un oxydant et dont la densité a été augmentée par addition de sel par exemple. On abandonne au repos et décante ensuite pour renvoyer les boues dans un autre bain pour y recevoir le même traitement.

Perfectionnement au traitement des minerais par les solutions de cyanures. C. W. Merril, à Alameda Cal. — (Br. américain 731590. — 9 février 1898. — 23 juin 1903.)

Les minerais renfermant des substances réductrices sont préalablement traités par des solutions oxydantes telles que des hypochlorites alcalins ou alcalinoterreux.

Lorsque les réducteurs ont été détruits, on traite alors par les cyanures comme d'habitude.

Procédé de précipitation des métaux précieux, de leur solution dans les cyanures. G. A. Bahn, à Austin Texas. — (Br. américain 731839. — 4 novembre 1902. — 23 juin 1903.)

Les solutions de cyanures renfermant des métaux précieux sont acidulées par l'acide sulfurique, on ajoute alors du zinc métallique sous une forme quelconque, ce métal se dissout tandis que les métaux précieux sont précipités.

Alliage de fonte et de nickel. Georg Gumaner, à Berlin. — (Br. américain 723601. — 6 février 1901. — 24 mars 1903.)
A de la fonte en fusion on ajoute de 0, 5 à 40 % de nickel.

Traitement des minerais de cuivre ou de cuivre et de nickel. H. G. Thofehrn, à Paris et de Saint Seine, à Widnes (Angleterre). — (Br. américain 723500. — 6 septembre 1901. — 24 mars 1903.)
Dans un fourneau à reverbère on traite les minerais, les mattes ou le cuivre brut fondu par un courant de vapeur d'eau surchauffée et d'air qui entraîne un mélange de silice et de chaux.

Traitement de l'acier. H. G. Thofehrn à Paris. — (Br. américain 723501. — 17 décembre 1902. — 24 mars 1903.)
Sur la surface de la fonte à l'état de fusion on injecte de la vapeur, de l'air, de la chaux et des hydrocarbures.

Alliage. John Stevenson Jr. à Sharon Pa. — (Br. américain 724141. — 2 décembre 1902 et 724142. — 14 février 1903. — 31 mars 1903.)
Cet alliage est constitué par du fer renfermant une forte proportion de phosphore et de manganèse. On l'obtient en fondant ou en réduisant un minerai de fer manganésifère avec un flux phosphorique.

Procédé pour phosphorer à nouveau l'acier. John Stevenson. — (Br. américain 724140. — 1er février 1902. — 31 mars 1903.)
On peut carburer et phosphorer à nouveau l'acier en y incorporant un alliage renfermant de fortes proportions de phosphore, de carbone et de manganèse.

Procédé d'extraction du cuivre. G. Van Arsdale, à New-York. — (Br. américain 723949. — 26 juillet 1902. — 31 mars 1903.)
Les solutions renfermant du sulfate de cuivre sont traitées par l'anhydride sulfureux puis chauffées à l'air libre ou sous pression. Le cuivre est précipité et on obtient une solution d'acide sulfurique qui peut être employée de nouveau au traitement des minerais.

Bain électrolytique. E. D. Kendall, à New-York. — (Br. américain 724107. — 17 septembre 1902. — 31 mars 1903.)
Pour l'obtention de dépôts électrolytiques d'or on se sert d'un bain renfermant un aurate de potassium, un petit excès d'hydroxyde alcalin et une large proportion de ferrocyanure de potassium.

Composition pour recouvrir les métaux d'argent. E. D. Kendall, à New-York. — (Br. américain 724108. — 29 janvier. — 31 mars 1903.)
A une poudre siliceuse on mélange un sel d'argent et un thiosulfate.

Séparation électrolytique du cuivre et du nickel. F. H. Clerque, à Sault Sainte-Marie (Canada). — (Br. américain 722998. — 20 septembre 1901. — 21 avril 1903.)
Les minerais et la matte sont désulfurisés puis soumis à l'action d'une solution bouillante d'acide sulfurique à 40 %, on dissout ainsi le fer, le cuivre et le nickel, on dilue juste assez pour dissoudre les sels qui ont cristallisé et on électrolyse en agitant par une insufflation d'air, en se servant d'anodes insolubles et de cathodes de cuivre et d'un courant qui, d'une intensité de 0,3 ampères par décimètre carré de surface de cathode est graduellement diminué, on dépose ainsi le cuivre La solution est presque neutralisée par la soude caustique, rendue ammoniacale, traitée par l'air comprimé et ensuite séparée par filtration de l'oxyde de fer formé. On l'électrolyse alors à chaud (80-90° C.) pour séparer le nickel en se servant d'anodes insolubles, de cathodes de nickel, d'un courant d'air pour l'agitation et d'un courant de 0,6 à 0,9 ampère par décimètre carré de surface de cathode.

Production électrolytique de chlorates et de perchlorates. Pierre Lederlin, à Chedde. — (Br. américain 727813 — 11 juillet 1902. — 12 mai 1903.)
On électrolyse un chlorure additionné du chromate correspondant et on maintient l'électrolyte dans un état non alcalin par addition d'acide chlorhydrique.

Production de permanganates. Chemische Fabrik Griesheim Elektron, à Francfort s/M. — (Br. américain 727792. — 3 mars. — 12 mai 1903.)
On obtient les permanganates des terres alcalines ou des métaux lourds avec production simultanée d'alcalis, d'hydrogène, d'oxygène ou de chlore en électrolysant dans une cuve diaphragmée un mélange renfermant un manganate ou permanganate alcalin et un composé oxydé ou halogéné du métal dont on veut obtenir le permanganate.

Obtention électrolytique de composés de chrome avec les alcalis. Chemische Fabrik Griesheim Elektron, à Francfort s/M. — (Br américain 728778. — 1er juillet 1901. — 19 mai 1903.)
On électrolyse dans une cuve à diaphragme une solution d'un sel alcalin en se servant d'une anode renfermant du chrome et en ajoutant un hydroxyde du côté de l'anode.

Production électrolytique de chlorates et de perchlorates. Pierre Lederlin, à Chedde. — (Br. américain 732753. — 11 juillet 1902. — 7 juillet 1903.)
Dans une cuve sans diaphragme, on électrolyse la solution d'un chlorure maintenue non alcaline par addition d'acide chlorhydrique mais à laquelle on n'ajoute ni chromate ni bichromate.

Procédé pour recouvrir le fer d'une couche de zinc. Emmanuel Goldberg, à Moscou. — (Br. américain 733028. — 17 avril 1902. — 7 juillet 1903.)
On se sert du fer à recouvrir comme cathode, l'anode est de zinc et l'électrolyte constitué par un dérivé du zinc avec une substance ayant de l'azote lié à un radical organique

Appareil pour la décomposition électrolytique des chlorures alcalins. Charles Fournier, à Genève. — (Br. américain 734312. — 25 juin 1902. — 21 juillet 1903.)
Dans cet appareil à diaphragme les cellules sont superposées.

BREVETS DIVERS

Procédé de conservation du bois. Tomasso Giussani, à Milan. — (Br. américain 707224. — 26 juin 1901. — 19 août 1902.)

Le bois est tout d'abord plongé dans un mélange chauffé à 100° C d'anthracène et de brai. Quand toute l'humidité du bois est expulsée, on retire du bain, laisse refroidir et plonge dans un second bain formé de chlorure de zinc et de créosote.

Poudre épilatoire. H.-C. Blinn, à Omaha, Nebr. — (Br. américain 707953. — 17 octobre 1901. — 26 août 1902.)

Cette poudre est formée de 80 à 90 % de chaux, de 8 à 20 % de sulfure d'arsenic et 10 % d'hyposulfite de sodium.

Mixture épilatoire. H.-C. Blinn, à Omaha Nebr. — (Br. américain 707955. — 15 février. — 26 août 1902.)

On mélange à 10 parties d'essence de térébenthine, environ 60 parties de soufre et 30 parties d'hyposulfite de sodium.

Poudre désinfectante. Julius Röther, à Katscher. — (Br. américain 701620. — 5 novembre 1901. — 3 juin 1902.)

A une solution alcoolique et salée renfermant environ 9 % d'alcool, on ajoute une solution alcoolique contenant 1/2 % de sublimé corrosif et 1/2 % de sel de mercure du sozoradol, puis une solution alcoolique renfermant 0,014 de vératrine, on évapore ensuite à siccité et pulvérise.

Désinfectant. W.-T. Kendrick, à Montgomery Ala. — (Br. américain 701352. — 19 mars. — 3 juin 1902.)

Ce désinfectant est constitué par un hypochlorite de sodium additionné d'acide borique et de permanganate de potassium.

Mélange à base de caséine. Casein Company of America. — (Br. américain 717085. — 7 avril. — 30 décembre 1902.)

Ce mélange est formé de caséine 100 parties, oxalate de potasse 2 parties, de borax 15 parties.

Composition. W.-C. Lynne et Fronenheim, à Pittsburg. — (Br. américain 723124. — 25 novembre 1902. — 17 mars 1903.)

On mélange 2 parties de débris de papier, une partie d'oxyde de magnésium et une partie de chlorure de magnésium. On peut à volonté y ajouter de l'huile de lin.

Préparation d'un composé isolant. C. Zimmer, à Hambourg. — (Br. américain 713190. — 13 mai 1901. — 11 novembre 1902.)

On chauffe à une température d'environ 200° C. un corps gras d'origine végétale ou animale, un saponifiant et du bitume, quand la saponification est complète, on fait passer dans le mélange chauffé un courant d'air.

Procédé d'imperméabilisation du papier. The Velumoïd Paper C°, à Amherst, Mass. — (Br. américain 721558. — 16 août 1900. — 24 février 1903.)

Un papier, après avoir été imprégné d'une substance glutineuse, est traité par le formaldéhyde, séché, passé à l'eau bouillante, puis dans une solution ammoniacale et séché de nouveau.

Procédé de traitement des os pour l'obtention de gélatine. K. Arens, à Marxloh. — (Br. américain 721852. — 16 décembre 1902. — 3 mars 1903.)

Les os sont traités par une solution d'acide sulfureux, puis par une solution concentrée de ce même acide sous pression et à une température convenable, jusqu'à dissolution complète des sels de chaux.

Vernis pour imprimeurs. A.-G. Wass, à Londres. — (Br. américain 716318. — 15 octobre 1901. — 16 décembre 1902.)

Dans 18 parties d'huile minérale (P. S. = 0,880 — 0,905), on dissout 20 parties de résine et on ajoute du noir ou une matière colorante.

Procédé de traitement des huiles minérales. Steward Wallace, à Londres. — (Br. américain 716132. — 5 octobre 1900. — 16 décembre 1902.)

Les huiles additionnées d'environ 10 % d'eau sont portées à une température voisine de 100° C., on y introduit alors des solutions chaudes de soude caustique, de permanganate de potassium et de sulfate d'aluminium, s'il se dégage des huiles légères pendant le traitement, elles peuvent être condensées dans un réfrigérant adhoc. Le liquide résiduaire est envoyé dans une colonne distillatoire.

Bouillie bordelaise. W.-H. Bowler, à Boston. — (Br. américain 718537. — 5 juin 1901. — 13 janvier 1902.)

Ce nouveau mélange est formé de résinate de chaux et de sulfate de cuivre.

Bouillie bordelaise. W. H. Bowler, à Boston. — (Br. américain 718538. — 5 juin 1901. — 13 janvier 1902.)

On mélange du sulfate de cuivre anhydre à du carbure de calcium pulvérisé.

Procédé pour solidifier un mélange d'alcool et d'un hydrocarbure volatil. A.-H. Cronemeyer, à New-York. — (Br. américain 718318. — 25 mai 1901. — 13 janvier 1902.)

On dissout à chaud 1 partie de soude caustique, 1,5 p. d'eau, 5 parties d'alcool, 5 parties de stéarine, 2,5 p. de colophane et 50 parties d'hydrocarbure.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS PRIS A BERLIN, LONDRES, ETC.

Analysés par MM. Bach et Jandrier

MÉTALLURGIE. — MÉTAUX

Procédé pour éliminer le soufre des minerais sulfurés. Charles Nathaniel Lowe Schaw, à Londres. — (Br. allemand 139715. — 9 mars 1901.)

Le minerai sulfuré pulvérisé est mélangé avec du charbon et du sulfure de sodium ou avec des matériaux susceptibles de fournir du sulfure de sodium dans les conditions de l'opération. Le mélange est porté pendant 5 à 30 minutes à la température de 400 à 450° et ensuite exposé à l'action de l'air. Il devient incandescent, le soufre et le charbon brûlent et l'on a, comme résidu, l'oxyde de fer et le sulfate de soude.

Procédé pour l'obtention de métaux, métalloïdes ou de leurs dérivés autant que possible exempts de carbone par fusion ignée. Eustan W. Hopkins, à Berlin. — (Br. allemand 138808. — 11 novembre 1900.)

Les métaux ou métalloïdes portés à haute température, traversent une couche également chauffée d'oxyde de même métal ou métalloïde qu'il s'agit de purifier. L'oxygène de l'oxyde brûle le carbone contenu dans le métal.

Procédé pour la lixiviation de minerais de cuivre oxydés ou grillés, au moyen d'ammoniaque. Alcide Froment, à Traversella (Italie). — (Br. allemand 139714. — 16 août 1900.)

La solution d'ammoniaque est saturée d'azote libre, ce qui aurait pour résultat d'augmenter le pouvoir dissolvant de l'ammoniaque par rapport à l'oxyde de cuivre.

Procédé pour la distillation du zinc avec obtention concomittante de sulfure de terres alcalines. Henri-Maurice Taquet, à Argenteuil (France). — (Br. allemand 137004. — 21 mars 1901.)

Un mélange de sulfate de zinc basique ou neutre et de chaux, de baryte ou de strontiane est additionné de charbon et soumis à la distillation.

Procédé pour la lixiviation de minerais sulfurés de nickel pauvres. Camille Perron, à Rome. — (Br. allemand 137006. — 29 novembre 1901.)

Le minerai de nickel finement moulu est traité par une solution de sulfure d'ammonium en excès dans des cuves en bois ou mieux encore dans des tonneaux tournants. L'application de la chaleur n'est pas nécessaire. La lixiviation s'opère rapidement, 1 à 2 heures suffisent. L'opération terminée, le liquide est décanté, et le résidu est lavé à l'eau.

Procédé pour la chloruration de minerais et de métaux. Georges Jone Atkins, à Tottenham (Angleterre). — (Br. allemand 137050. — 10 avril 1901.)

Le minerai concassé est additionné d'un mélange salin composé de chlorate et de chlorure et obtenu par électrolyse, et le tout est traité par l'acide sulfurique en quantité suffisante pour mettre en liberté le chlore. La réaction chimique qui s'effectue très lentement est accompagnée d'un dégagement continu du chlore, qui transforme en chlorures les métaux contenus dans le minerai.

Procédé pour transformer les sulfures métalliques en sulfates par l'action de l'ozone ou de l'air ozonisé. Antonin Germot, à Asnières et Henri-Edmont-Louis Fiévet, à Paris. — (Br. allemand 137160. — 7 février 1901.)

Les sulfures sont mis en suspension dans l'eau acidulée ou dans un liquide inerte pouvant dissoudre l'ozone, comme l'essence de térébenthine, et soumis à l'action d'un courant d'ozone ou d'air ozonisé.

Procédé pour la lixiviation des minerais. Etienne Bayer, à Paris. — (Br. allemand 137331. — 13 octobre 1901.)

Les minerais sont exposés à l'action des solvants dans des appareils diffuseurs.

Désagrégation des minerais sulfurés mixtes. Societa di Monteponi, à Turin. — (Br. allemand 137769. — 18 juin 1901.)

Les minerais sont traités par l'acide sulfurique à froid, de manière à ce que pour chaque molécule de sulfure métallique, il y ait 2 molécules d'acide. Le soufre qui reste dans les minerais sulfatés peut être isolé par distillation ou oxydé par grillage à l'air en anhydride sulfureux. Le meilleur résultat s'obtient lorsqu'on emploie l'acide sulfurique concentré à 66° B.

Procédé pour la désagrégation des minerais. Edward Leslie Graham, à Upper-Warlingham (Angleterre). — (Br. allemand 139308. — 10 novembre 1901.)

Les minerais, notamment ceux qui renferment le métal à l'état d'oxyde ou de sulfure, sont soumis à l'action d'un courant électrique dans un bain d'acide, par exemple d'acide sulfurique, d'acide fluorhydrique ou d'un mélange de deux. Les gaz qui se dégagent désagrègent les minerais. Dans l'électrolyse le minerai sert d'anode.

Procédé pour l'obtention de sulfure de zinc au moyen de scories de cuivre contenant du zinc et du baryum. Chemische Fabrik Innerste-Thal, à Langelsheim (Harz). — (Br. allemand 137801. — 4 mars 1902.)

Les scories de cuivre renfermant du zinc entièrement ou en partie à l'état d'oxyde, à côté de sulfures

de calcium, de baryum et de fer, sont moulues et traitées par une quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour transformer en chlorures les sulfures susnommés. L'oxyde est converti en sulfure de zinc insoluble.

Procédé pour éliminer le plomb des vapeurs de zinc obtenues par la distillation des minerais de zinc contenant du plomb dans des cornues en présence de charbon. Evan Henry Hopkins, à South-Kensington (Angleterre). — (Br. allemand 137340 — 14 août 1901.)

Les vapeurs de zinc contenant du plomb à l'état d'oxyde traversent, à la sortie de la cornue, une couche de charbon chauffé à blanc. L'oxyde de plomb est réduit à l'état métallique et reste dans la cornue, tandis que les vapeurs de zinc se condensent plus loin à l'état pur.

Procédé pour la chloruration de minerais mixtes. Karl Kaiser, à Berlin. — (Br. allemand 142434. — 27 juin 1902.)

Le minerai finement divisé est intimement mélangé avec du charbon, et le mélange porté au rouge est traité par un courant de chlore sec. Les métaux sont transformés en chlorures métalliques, la silice en chlorure de silicium. Celui-ci se décompose par l'action de l'eau en acide chlorhydrique et silice qui peut être séparée par le filtre.

Procédé pour l'étamage de feuilles de fer. American Tinblate Company, à New-York. — (Br. allemand 136537. — 18 juin 1901.)

Les feuilles de fer sont amenées au moyen de pinces oscillantes dans le bain d'étain fondu.

Procédé de traitement du cuivre par électrolyse. Luis de Torrès y Quevedo, à Santander (Espagne). — (Br. allemand 137257. — 7 avril 1901.)

Dans l'électrolyse, on emploie le cuivre pulvérulent comme anode.

Procédé pour augmenter la résistance, la densité et la solidité de l'aluminium. Walter Rubel, à Berlin. — (Br. allemand 137003. — 1er novembre 1903 ; addition au brevet 131517 du 12 février 1901.)

D'après le brevet 131517, la résistance, la densité et la solidité de l'aluminium peuvent être augmentées par l'addition au métal de 4 à 7 % de phosphore. De nouvelles expériences ont démontré qu'on pouvait augmenter ou diminuer la teneur en phosphore du métal sans que les propriétés du produit fussent sensiblement modifiées. Avec 4 % de phosphore, on obtient le même produit qu'avec 7 %.

Procédé pour l'affinage du plomb par la vapeur d'eau. Stephen Tredinnik et Adolphe Wetestein, à Butte, Montana (Etats-Unis). — (Br. allemand 137159. — 27 mai 1900.)

L'affinage se fait dans une série de chaudières pouvant se déplacer en hauteur. Pour la description de l'appareil, nous renvoyons au brevet original.

Support à anode pour le traitement du cuivre métallique pulvérulent. Luis de Torrès y Quevedo, à Santander (Espagne). — (Br. allemand 137315. — 7 avril 1901.)

L'espace destiné à recevoir le cuivre pulvérulent est limité d'une part par une plaque demi cylindrique en plomb, d'autre part par un diaphragme en parchemin.

Procédé pour le traitement du cuivre noir. Hermann-Christian-Georges Thofehrn et Bernard de Sainte-Seine, à Paris. — (Br. allemand 137892. — 10 juin 1900.)

On insuffle au-dessous du niveau de la masse fondue un mélange oxydant d'air et de vapeur surchauffée, chargé de silice finement divisée. Le fer contenu dans le bain fondu s'oxyde et forme avec la silice des silicates ou des scories. Quand le bain ne contient plus que très peu de fer, on fait arriver le mélange oxydant à la surface du bain.

Procédé pour la production d'un bain d'acier. Henry-Victor Bertrand, à Paris. — (Br. allemand 137328. — 12 janvier 1902.)

On fait dissoudre 1 kilogramme de bromure de potassium et 5 kilogrammes de chlorure d'ammonium dans un récipient de 50 litres environ de capacité et à moitié rempli d'eau. On ajoute à la solution des copeaux de fer ou d'acier et on chauffe le tout pendant 4 heures, en ayant soin de remplacer l'eau évaporée. Après refroidissement, on remplit le récipient entièrement d'eau.

Le bain électrolytique ainsi préparé a une durée illimitée. Il suffit d'ajouter au liquide devenu trouble une petite quantité de bromure de potassium et de chlorure de sodium et de chauffer pendant très peu de temps pour qu'il se clarifie de nouveau.

Procédé pour fixer un enduit protecteur sur les surfaces de cuivre. Wilhelm Riemke, à Berlin. — (Br. allemand 139968. — 4 juillet 1901.)

La surface de cuivre est traitée par des acides gras libres qui forment avec les oxydes métalliques des savons insolubles dans l'eau, mais solubles dans les hydrocarbures volatils. La couche de savon métallique fixe très bien la peinture.

Procédé pour la production d'aluminium. Walter Rübel, à Berlin. — (Br. allemand 140231. — 3 janvier 1902.)

Comme matière première, on emploie un silicate d'alumine aussi pur que possible. La matière première est d'abord chauffée à 1800°, ensuite finement moulue et mélangée avec du phosphate de chaux, de l'acide sulfurique et du pétrole, de manière à former une pâte. La pâte est placée dans des creusets que l'on enfouit dans du charbon pulvérisé et chauffée de 1200 à 1800°. Après refroidissement, on trouve dans les creusets une couche de scories pulvérulente et un culot métallique d'aluminium.

Procédé pour la production de zinc au haut-fourneau. Paul Schwieder, à Lipina (Allemagne). — (Br. allemand 140554. — 26 mars 1902.)

Le haut-fourneau est chauffé extérieurement dans sa partie supérieure, tandis que, dans sa partie inférieure, le zinc qui reste dans les scories est récupéré par l'insufflation d'air.

Procédé pour la production d'aluminium. Walter Rübel, à Berlin. — (Br. allemand 141105. — 29 avril 1902 ; addition au brevet 140231 du 3 janvier 1902.)

Le métal obtenu par le procédé décrit dans le brevet principal renferme toujours une proportion plus ou moins grande de phosphore. En ajoutant de la chaux en excès au mélange d'argile, de phosphate de chaux, d'acide sulfurique et de pétrole, on obtient en une seule opération l'aluminium à l'état pur.

Procédé pour récupérer le plomb des accumulateurs hors d'usage par fusion avec du charbon et des fondants. Elmer Ambrose Sperry, à Cleveland (Ohio). — (Br. allemand 141225. — 20 mars 1900.)

Les résidus de plomb sont fondus à l'abri de l'air avec du charbon et des fondants.

Alliage aluminium-zinc-magnésium. Dr Ernest Murmann, à Vienne. — (Br. allemand 141190. — 27 septembre 1900.)

Cet alliage est formé par 100 parties en poids d'aluminium, 1 à 10 parties de magnésium, et 1 à 20 parties d'aluminium.

Procédé pour durcir les outils en acier au chrome, au tungstène ou au molybdène. Böler frères et Cie, Actien Gesellschaft, à Berlin-Vienne. — (Br. allemand 141415. — 13 juin 1900.)

Les outils sont chauffés au-dessus de la température de durcissement normal de l'acier particulier — on peut même aller jusqu'au ramollissement — et subitement refroidis à la température ordinaire. Les objets ainsi durcis supportent, à la suite de ce traitement, même la température du rouge, sans que les tranchants soient détériorés.

On peut encore refroidir les outils surchauffés à une température située *au-dessous* de la température de durcissement normale (600 à 700°) et laisser refroidir ensuite lentement à l'abri de l'air.

Procédé pour la fabrication industrielle de fer liquide malléable avec la teneur voulue en carbone et d'alliage de fer par voie électrolytique. Ernesto Stassano, à Rome. — (Br. allemand 141512. — 25 mai 1898.)

On chauffe à l'aide de l'arc électrique un mélange exactement déterminé de minerai et de charbon.

Procédé pour l'obtention de tungstène pur au moyen de minerais de tungstène et de scories ou autres contenant du tungstène. Egon-Franz-Joseph Clotten, à Francfort. — (Br. allemand 141811. — 25 juin 1902.)

Les matières premières renfermant du tungstène sont traitées par le bisulfate de soude à la température de 300°. et le mélange additionné de chaux et de chlorures alcalins est ensuite porté à 800° et maintenu en fusion pendant une demi-heure. Dans la masse fondue on retrouve le tungstène à l'état de tungstate de soude.

Procédé pour le désétamage électrolytique des débris de fer blanc avec production concommittante d'énergie électrique. Cæsar-Gustav Luis, à Londres. — (Br. allemand 142433. — 1er mars 1900.)

Dans une solution de sel marin ou d'eau de mer, on arrange les déchets de fer blanc, de manière à en former des anodes, tandis que, comme cathodes, on emploie des charbons. La majeure partie de l'étain se sépare à l'état métallique dans les éléments même, tandis que le reste est récupéré dans un bain de désétamage alcalin alimenté par l'énergie électrique engendrée dans les éléments lors de la séparation de l'étain.

Traitement des minerais cadmifères. F. Ellershausen et R. W. Western, à Londres. — (Br. anglais 26166. — 21 décembre 1901.)

Le minerai éventuellement calciné est humecté par une solution de sulfate d'ammoniaque et ensuite par l'acide sulfurique. La masse est épuisée par une solution de sulfate d'ammoniaque pour dissoudre le sulfate de zinc et le sulfate de cadmium. On ajoute au mélange un peu de carbonate de chaux pour décomposer le sulfate de fer. Le cadmium est précipité par la poudre de zinc et la solution filtrée est traitée par l'ammoniaque pour précipiter l'hydrate de zinc. L'ammoniaque à employer peut être préparée en faisant agir un lait de chaux sur le sulfate d'ammoniaque.

Traitement des minerais titanifères. C. H. Homan, à Christiania. — (Br. anglais 26840. — 23 novembre 1901.)

Le minerai titanifère est chauffé avec du charbon au four électrique. On laisse s'écouler le fer réduit et sur l'acide titanique qui reste au four, on fait agir un courant d'azote (ou d'air) pour transformer le titane en azoture. N'importe quel four électrique peut être employé pour cette opération. On peut ajouter de l'aluminium à la charge pour réduire à l'état métallique les composés de titane. A l'état métallique, celui-ci se combine plus facilement à l'azote.

Traitement des minerais de cuivre. W. J. Knox, Edgewood Park, Pennsylvania (Etat-Unis). — (Br. anglais 2805. — 4 février 1902.)

Le minerai de cuivre est fondu dans un four garni basiquement et le fer est éliminé à l'état d'oxysulfure de fer.

Extraction et obtention de zinc des minerais sulfurés et des taillings. C. Rogers, à Kew (Victoria). et A. M. Oswald, à Caulfied (Victoria). — (Br allemand 21097. — 21 octobre 1901.)

Les minerais peu fusibles, notamment les taillings des minerais d'argent, de plomb et de zinc, sont chauffés au rouge dans des fours clos, pour transformer partiellement le zinc en sulfate. La charge encore chaude est jetée dans de l'eau et épuisée par un acide étendu pour dissoudre le sulfate de zinc. Le résidu est de nouveau grillé et épuisé et l'opération est répétée autant de fois qu'il est nécessaire pour extraire pratiquement la totalité du zinc. Le résidu est fondu en vue de l'extraction des métaux

qu'il renferme. La solution est traitée par le polysulfure de calcium pour précipiter le zinc à l'état de sulfure. Le sulfure est grillé et transformé en oxyde. Le polysulfure de calcium s'obtient en faisant bouillir de la chaux avec du soufre et de l'eau. Le soufre se laisse récupérer à l'état d'anhydride sulfureux.

Procédé pour améliorer les propriétés de l'aluminium. Meteorit-Gesellschaft, à Berlin. — (Br. anglais 22753. — 11 novembre 1901.)

Pour améliorer la qualité de l'aluminium, on y incorpore une petite quantité de phosphore et, dans quelques cas, de magnésium. Le phosphore est placé dans un récipient perforé qui est introduit et remué dans le creuset contenant l'aluminium en fusion. L'alliage fondu doit être coulé dans un moule chauffé au rouge.

Distillation continue de zinc ou d'autres métaux volatils. Elektrisk Kraftaktiebolag, à Stockholm. — (Br. norvégien 11857. — 1er novembre 1902.)

Les métaux sont chauffés dans un four à réverbère électrique au moyen du courant électrique. Le chargement du four est continu, ce qui fait que les matériaux forment un tas dont les côtés sont chauffés par la source de chaleur. Les portions volatiles de la charge s'échappent et sont conduites par des canaux spéciaux. Les résidus sont recueillis dans la portion inférieure du four.

Affinage du zinc brut. C. Wessell, à New-York. — (Br. anglais 23387. — 6 novembre 1901.)

Le zinc brut est fondu et additionné de phosphore. On peut aussi ajouter de la corne en poudre et du magnésium.

Déphosphoration de métaux et de mélanges métalliques. H. J. Phillips, Ebbn Vale, Monmouthschire et E. R. Blundstone, à Londres. — (Br. anglais 1947. — 24 janvier 1902.)

Les métaux — fer ou acier — ou les alliages qui renferment du phosphore sont traités à l'état fondu par un carbure et par des liquides appropriés pour éliminer le phosphore.

Séparation et purification électrolytique du zinc. H. Paweck, à Vienne. — (Br. anglais 1688. 21 janvier 1902.)

On obtient du zinc compact en précipitant par le courant électrique une solution concentrée de sulfate de zinc contenant des borates ou de l'acide borique et des chlorures alcalins. On peut préparer, par exemple, une solution appropriée en ajoutant la moitié d'une solution de zinc à une solution de borax, faisant dissoudre le précipité dans l'acide sulfurique concentré et ajoutant la solution obtenue à l'autre moitié de la solution de sulfate de zinc. Ces solutions peuvent être employées à épuiser des minerais de zinc ou des déchets de zinc. L'électrolyse se fait au moyen d'un courant de 1 à 3 ampères par décimètre carré d'électrode.

Soudure d'aluminium. C. Sörensen, à Slagelse. — (Br. danois 5869. — 28 novembre 1902.)

Après avoir nettoyé l'aluminium au moyen d'acide chlorhydrique, on le recouvre d'une couche de chlorure de potassium et on chauffe de manière à ce que la température au-dessus du métal s'élève à 800° environ, tandis que, au-dessous du métal, la température ne dépasse pas 600°. Après refroidissement on recouvre d'étain la surface de l'aluminium et on soude à 328° le métal qu'il s'agit d'unir à l'aluminium.

Procédé d'extraction des métaux précieux de leurs minerais. J.-W. Mexwell et J.-W. Sarvier, Louisville Ky. — (Br. américain 733859. — 3 août 1901. — 14 juillet 1903.)

Dans ce brevet les revendications sont longues et nombreuses : elles peuvent se résumer ainsi qu'il suit :

Les minerais pulvérisés sont traités à chaud par le chlorure de sodium, l'oxygène, le chlore gazeux à l'état naissant, on se débarrasse ainsi des métalloïdes, de leurs dérivés et de certains chlorures métalliques. On porte la température des minerais à 755° Fah., puis on fait passer un courant d'hydrogène chaud et de vapeur surchauffée ; on traite ensuite par des vapeurs de mercure, puis on reprend par l'eau chlorée et on filtre. La solution filtrée est précipitée par le sulfure de sodium. Ce qui était resté sur le filtre est repris par l'hyposulfite de sodium qui dissout le chlorure d'argent. Cette solution traitée par le sulfure de sodium fournit du sulfure d'argent qui se précipite.

Procédé pour souder l'aluminium. Hjalmar Lange, à Vesteras, Suède. — (Br. américain 733662. — 15 août 1900. — 14 juillet 1903.)

On nettoie les surfaces à souder, puis on chauffe et couvre, d'abord avec du zinc fondu, ensuite avec un alliage de zinc aluminium, on rapproche les surfaces et chauffe suffisamment pour fondre l'alliage.

Extraction de l'or de l'eau de mer. John F. Duke, à Londres. — (Br. américain 734683. — 27 décembre 1899. — 28 juillet 1903.)

L'or est précipité par le carbonate de calcium.

Procédé de nickelage. Thomas E. Edison, Llewellyn Park N. J. — (Br. américain 734522. — 14 février 1902. — 28 juillet 1903.)

Après avoir déposé électrolytiquement sur du fer ou de l'acier une couche de nickel, on porte la pièce nickelée à une température permettant à une soudure des deux métaux de s'effectuer. On opère dans une atmosphère d'hydrogène par exemple.

Extraction de l'or et de l'argent. F. K. Carpenter, à Deadwood, S. D. et J. H. Berry, à Detroit Mich. — (Br. américain 735032. — 5 décembre 1899. — 28 juillet 1903.)

Ce procédé consiste à faire arriver du plomb fondu sous de la matte en fusion.

Procédé d'extraction de l'or et de l'argent de leurs minerais. C. A. Harp et Starkweather, à Stockton Calif. — (Br. américain 735501. — 6 mai 1902. — 4 août 1903.)

Les minerais renfermant des métaux précieux sont pulvérisés puis additionnés de kaolin, poussière

de briques, pierre à chaux, sciure de bois et charbon, on chauffe ensuite jusqu'à ce que tout le soufre ait disparu, et l'on ajoute du salpêtre.

Procédé d'extraction du plomb de ses minerais en mattes. Carl Hoepfner, à Francfort s/M.— (Br. américain 735098. — 22 novembre 1900. — 4 août 1093.)

Les revendications sont très nombreuses, voici la principale :

Les minerais renfermant du plomb, de l'argent, du fer et du zinc, sont lixiviés avec une solution concentrée de chlorure cuprique dans le chlorure de sodium. De la solution obtenue on précipite l'argent par du cuivre en contact avec du mercure, le fer est précipité par de l'oxychlorure de cuivre et le plomb est séparé à l'état de sulfite presque insoluble par addition de sulfite de zinc. Le zinc est régénéré de la solution de chlorure de zinc, tandis que le chlore est envoyé dans la solution lixiviante initiale pour transformer (électrolytiquement par exemple) le chlorure cuivreux en chlorure cuivrique. On peut également, pour précipiter le plomb, se servir des sulfites alcalins de façon à enrichir la solution en chlorure alcalin.

Traitement des minerais renfermant de l'or, de l'argent, du cuivre, du nickel et du zinc. Henry Hirsching, à San Francisco. — (Br. américain 735512. — 19 mars 1902. — 6 août 1903.)

Dans la revendication principale le procédé est ainsi décrit. Les minerais sont lavés à l'eau puis lixiviés soit à l'ammoniaque soit au nitrate, sulfate ou chlorure d'ammonium, on lave et précipite l'or par un courant galvanique, et les autres métaux par la soude caustique, puis on fait bouillir et sépare les oxydes précipités que l'on traite d'abord par la soude caustique qui dissout l'oxyde de zinc, puis par des sels ammoniacaux pour dissoudre l'oxyde de nickel et laisser indissous l'oxyde de cuivre (?).

Extraction des sulfures de zinc, de plomb, d'argent etc., de leurs minerais. Guillaume D. Delprat, à Broken Hill, Australie. — (Br. américain 735071. — 2 janvier. — 4 août 1903.)

On fait arriver les minerais pulvérisés dans une liqueur renfermant un nitrate alcalin pour augmenter la densité et de l'acide nitrique. Il se forme à la surface du minerai de petites bulles d'air qui le font remonter à la surface où on l'écume.

Nouvel alliage. Alonzo Ramsdell, à Chicago — (Br. allemand 735819. — 15 avril. — 11 août 1903.)

A 100 livres de fonte on ajoute de 9 à 15 onces de plomb, de 2 à 8 onces d'antimoine, et de 4 à 10 onces d'aluminium.

Traitement des minerais de zinc. C.-V. Petraens, à Iola-Kan. — (Br. américain 736008. — 19 novembre 1901. — 11 août 1903.)

Les minerais sont mélangés avec du charbon, puis on chauffe pour faire distiller le zinc que l'on condense.

Traitement des minerais de zinc contenant d'autres métaux. C.-V. Petraens, à Iola-Kan. — (Br. américain 736007. — 19 novembre 1901. — 11 août 1903.)

Après le traitement indiqué dans le brevet précédent le résidu est chauffé dans une atmosphère oxydante.

Traitement de l'oxyde de zinc. C.-V. Petraens, à Iola-Kans. — (Br. américain 736010. — 19 novembre 1901. — 11 août 1903.)

L'oxyde est chauffé au rouge pour le débarrasser du soufre, puis l'oxyde « densifié » est mélangé à de l'eau et du charbon divisé, puis la masse obtenue chauffée dans des fourneaux à cornues.

Traitement des minerais de zinc et autres. W.-B. Middleson, à Londres. — (Br. américain 735894. — 27 décembre 1901. — 11 août 1903.)

Le minerai préalablement chauffé est amené en contact direct avec le combustible, et les fumées de zinc sont condensées.

Procédé de traitement des minerais de zinc. C.-V. Petraens, à Isola-Kans. — (Br. américain 735902. — 19 novembre 1901. — 11 août 1903.)

Voir les brevets ci-dessus du même auteur.

Procédé d'extraction de zinc. O.-H. Picher, à Joplin Mo.— (Br. américain 735903. — 26 août 1899. — 11 août 1903.)

Les minerais de zinc renfermant du plomb et des pyrites de fer sont chauffés en présence d'air à une température suffisante pour volatiliser le plomb, mais insuffisante pour sublimer le zinc en quantité appréciable. Le résidu est désulfuré, on le mélange avec du charbon et on chauffe en cornues pour volatiliser le zinc.

Procédé d'obtention d'alliages de fer et de nickel directement au moyen des minerais. International nickel Co, à New-Jersey. — (Br. américain 736400. — 27 décembre 1902. — 18 août 1903.)

Les minerais renfermant surtout des sulfures de fer, de nickel et de cuivre sont grillés avec du sel, puis suffisamment chauffés pour décomposer les chlorures de fer et de nickel et lixiviés pour enlever le chlorure de cuivre. Par réduction on obtient des alliages de fer et de nickel.

Procédé pour l'extraction du zinc et de ses minerais. Charles de Laval, à Stockholm. — (Br. américain 736611. — 15 novembre 1901. — 18 août 1903.)

Les minerais pulvérisés sont additionnés de charbon ou de minerai de fer, puis placés dans un four électrique où ils sont chauffés par chaleur radiante. Le zinc qui se volatilise est condensé.

Traitement des minerais réfractaires. A.-M. Beam, à Denver Col. — (Br. américain 737059. — 12 mai 1899. — 23 août 1903.)

Les minerais pulvérisés sont additionnés d'un agent ou d'un flux oxydant et chauffés pendant

15-60 minutes dans un four fermé, à une température de 250 à 500° F. De cette façon, on commence la transformation des sulfures en sulfates ; on introduit alors de l'air chaud et on continue le chauffage jusqu'à complète transformation des sulfures en sulfates. On traite ensuite par l'eau et sépare l'or par amagalmation.

Procédé d'extraction des métaux précieux. A.-M. Beam, à Denver Color. — (Br. américain 737061. — 12 mai 1899. — 27 août 1903.)
Ne diffère pas sensiblement du brevet précédent.

Extraction du zinc et du cuivre des minerais. A.-M. Beam, à Denver-Color. — (Br. américain 737060. — 12 mai 1899. — 25 août 1903.)
Les minerais subissent le même traitement que dans les brevets ci-dessus du même auteur, c'est par lixiviation qu'on sépare les sulfates de zinc et de cuivre solubles.

Procédé de réduction des minerais. O.-B. Dawson, à Caldwell N. J. — (Br. américain 738007. — 16 avril. — 1er septembre 1903.)
Les minerais chauffés en l'absence de flux et d'air, sont traités par un courant d'hydrogène.

Obtention du peroxyde de plomb. Chemische Fabrik Griesheim Electron, à Francfort s/M. — (Br. américain 734950. — 25 juin 1901. — 28 juillet 1903.)
On convertit directement l'oxyde de plomb en peroxyde par l'électrolyse d'une émulsion d'oxyde de plomb dans une solution concentrée de chlorure de sodium.

Appareils pour le traitement électrolytique des substances fondues. C.-W. Roepper, à Philadelphie. — (Br. américain 736020. — 27 septembre 1898. — 11 août 1903.)

Procédé pour la décomposition électrolytique de l'eau. W.-F. Mc Carty, à Rockyridge Md. — (Br. américain 736868. — 22 avril 1902. — 18 août 1903.)
A 1 000 parties de l'eau à décomposer on ajoute 1 partie de tartrate de sodium, 1 partie de tartrate de potassium et 2 parties d'acide sulfurique. On électrolyse et recueille l'hydrogène et l'oxygène.

Procédé pour recouvrir des objets d'une couche de zinc. Ignaz Szirmay, à Budapest. — (Br. américain 736565. — 12 novembre 1900. — 18 août 1903.)
On place les objets à la cathode d'un système formé d'une anode de zinc et d'un électrolyte constitué par une solution aqueuse de sulfate de zinc additionnée de dextrose et de sulfate de magnésium et d'aluminium.

Récupération de l'étain des déchets de fer blanc. B.-A. Bergman, à Nyfors, Suède. — (Br. américain 736924. — 15 janvier 1902. — 25 août 1903.)
On se sert comme électrolyte d'une solution de soude caustique renfermant un agent dépolarisant, les déchets de fer blanc sont placés au pôle négatif et au pôle positif, on a un métal plus électro-positif que le fer blanc. L'étain se dissout à l'état de stannate alcalin d'où l'étain est séparé électrolytiquement.

PRODUITS CHIMIQUES

Perfectionnement dans la fabrication de l'acide sulfurique. Gustave Gin, à Paris. — (Br. américain 734849. — 6 octobre 1902. — 28 juillet 1903.)
Les gaz sulfureux provenant du grillage des minerais, sont refroidis et débarrassés des matières qu'ils tiennent en suspension, on les soumet ensuite à une action réfrigératrice et on leur enlève l'anhydride sulfurique formé par lavage dans l'acide sulfurique. On les arrose ensuite avec de l'eau froide légèrement acidulée par de l'anhydride sulfureux, on les chauffe et conduit la solution saturée qui a pris naissance sur un lit de substances réfractaires où elle perd de son acide sulfureux par contact avec un mélange contenant de l'air. L'action catalytique qui a pour but l'oxydation complète de l'anhydride sulfureux est aidée par une insufflation d'air dans le liquide.

Procédé de préparation des hydrates des dioxydes de métaux alcalino-terreux. G.-F. Jaubert, à Paris. — (Br. américain 734713. — 31 août 1901. — 28 juillet 1903.)
On fait réagir une solution de sulfite d'un métal alcalino-terreux sur une solution d'un hydrate de dioxyde alcalin.

Appareil pour la préparation de l'acide sulfurique. J.-G. Graham, à Bramhall (Angleterre). — (Br. américain 736087. — 31 mars. — 11 août 1903.)

Procédé de préparation du tétrachlorure de carbone. Charles Combes, à Paris. — (Br. américain 735948. — 20 janvier 1902. — 11 août 1903.)
On chauffe du chlorure de soufre et du charbon dans une atmosphère de chlore, on sépare les produits formés et le chlorure de soufre qu'on sépare retourne continuellement dans l'appareil.

Procédé pour rendre soluble dans le citrate l'acide phosphorique des phosphates naturels. G. Hoyermann, Hanovre. — (Br. américain 736730. — 11 juin 1902. — 18 août 1903.)
Les phosphates moulus sont traités par 300 parties d'acide sulfurique étendu de 300 parties d'eau.

Appareil pour condenser les vapeurs acides. F. Du Pont, à Wilmington. — (Br. américain 736625. — 3 novembre 1902. — 18 août 1903.)

Procédé de préparation d'anhydride sulfurique. Em. Raynaud, à Spy et Léon Pierron, à Bruxelles. — (Br. américain 736876. — 8 avril 1902. — 18 août 1903.)
Le mélange de gaz renfermant de l'anhydride sulfureux et de l'oxygène est envoyé sur des substances de contact chauffées, ayant une faible action catalytique, puis ensuite sur des substances ayant

une puissance plus grande (plus riche en platine, par exemple), et enfin sur des substances à action faible (pauvres en platine), afin de combiner de nouveau les gaz provenant d'une dissociation possible dans le vase renfermant les substances les plus riches en platine.

Absorbeur pour la fabrication de l'acide sulfurique. J.-B.-H. Herreschoff, à New-York. — (Br. américain 737233. — 12 juin 1902. — 25 août 1903.)

Obtention du chlorure de carbone. F.-L. Machalske, à Chicago. — (Br. américain 737123. — 24 septembre 1902. — 25 août 1903.)

On chauffe un mélange de coke, de chlorure de sodium et de silice à une température suffisante pour former du tétrachlorure de carbone. On peut aussi ajouter du soufre au mélange.

Procédé de préparation de l'acide sulfurique. J.-B.-F. Herreschoff, à New-York. — (Br. américain 737625. — 7 mai. — 1er septembre 1903.)

Ce procédé consiste à faire circuler de l'acide sulfurique liquide avec des vapeurs d'anhydride sulfurique. L'acide concentré obtenu est divisé en deux parties. L'une constitue le produit achevé, l'autre est refroidie, diluée et renvoyée dans le circuit.

Appareil pour la préparation de l'acide sulfurique. J.-B.-F. Herreschoff, à New-York. — (Br. américain 737626. — 8 mai. — 1er septembre 1903.)

Ce brevet couvre l'appareil employé dans le brevet précédent.

Procédé de purification des gaz. E. Burschell, à Landau (Allemagne). — (Br. américain 737579. — 6 décembre 1902. — 1er septembre 1903.)

Ce procédé a pour but l'élimination de l'hydrogène sulfuré. Les gaz sont traités par une solution renfermant un sel de fer et le sel d'un métal ayant plus d'affinité que le fer pour l'hydrogène sulfuré et dont le sulfure est décomposé par le sel de fer. On peut employer un sel de cuivre, par exemple.

PIGMENTS

Procédé de préparation de pigments. W.-J. Armbruster, à Saint-Louis-M. — (Br. américain 734391. — 25 août 1902. — 21 juillet 1903.)

On mélange des solutions de sels de zinc et de baryum avec les hydrates ou les carbonates d'un métal alcalin, puis on recueille le précipité formé.

On prend, par exemple, les chlorures de zinc et de baryum et on ajoute de l'hydrate et du carbonate de sodium.

Procédé de préparation de pigments. W.-J. Armbruster, à Saint-Louis-M. — (Br. américain 734392. — 25 août 1902. — 21 janvier 1903.)

On obtient un pigment renfermant du carbonate de zinc, du carbonate de baryum et du sulfure de zinc, en mélangeant d'abord un sel de zinc avec un carbonate alcalin, puis ajoutant un mélange de sulfure de baryum et d'un carbonate alcalin et ajoutant finalement un sel de zinc.

Procédé de préparation de pigments. W.-J. Armbruster, à Saint-Louis-M. — (Br. américain 737055. — 25 août 1902. — 25 août 1903.)

A une solution de sulfate de zinc, on ajoute du carbonate de sodium. Au précipité de carbonate de zinc formé, on ajoute du sulfure de baryum et du sulfite de zinc, on mélange ensuite les divers précipités ainsi formés.

Procédé de préparation de pigments. W.-J. Armbruster, à Saint-Louis-M. — (Br. américain 737056. — 6 décembre 1902. — 25 août 1903.)

On mélange des solutions d'hydrate et de nitrate de baryum, de nitrate de zinc et de sulfite et carbonate de sodium, puis on recueille le précipité formé.

Bleu effervescent pour azurage du linge. W.-C. Pope, à Saint-Louis-M. — 21 février. — 8 septembre 1903.

Le bleu ordinaire est mélangé à du bicarbonate de soude, de l'acide oxalique et de l'acide citrique ou tartrique. On forme ensuite des tablettes par compression.

CHAUX. — CIMENTS

Matériaux réfractaires. British Uralite Co, à Londres. — (Br. américain 735594. — 12 février. — 4 août 1903.)

Les matériaux réfractaires qui ont préalablement été traités par le silicate de sodium et le bicarbonate de sodium sont plongés à diverses reprises dans une solution de chlorure de calcium à 15 °/₀ et chauffés après chaque immersion à une température de 80° C. environ, finalement on sèche et passe au four.

Préparation de chaux et de gaz. Mc Tighe, à Pittsburg Pa. — (Br. américain 736869. — 23 mai. 18 août 1903.)

On chauffe fortement un combustible par combustion interne, cette chaleur est utilisée pour la décomposition de calcaire et le gaz qui résulte de cette décomposition est envoyé sur le combustible.

Pierre artificielle. L. Koehm et P. Walther, à Chicago. — (Br. américain 7370224. — 13 février. — 25 août 1903.)

Cette composition est formée de bromure (!) de magnésium additionné de sels de sodium, sulfite de potassium, chlorure d'aluminium, magnésie, sable, etc.

Pierre artificielle. J.-S. Burns, à Aun Warbor Mic. — (Br. américain 737334. — 9 février. — 25 août 1903.)

Un mélange de sable et de ciment de Portland est humecté avec une solution renfermant du silicate de sodium, du sulfite de fer, du sel, de l'acide sulfurique et de l'acide fluorhydrique et enfin de la litharge en suspension.

Manufacture de ciment. International ciment Co, à New-Jersey. — (Br. américain 738388 et 738389. 24 juin 1902. — 8 septembre 1903.)

La pierre à chaux est mélangée à un sel pouvant libérer de l'oxygène, le nitrate de sodium, par exemple, puis au mélange pulvérisé, on ajoute des scories de hauts-fourneaux.

Pierre artificielle. Franz Jürschina, à Stockholm. — (Br. américain 738200. — 24 mars 1902. — 8 septembre 1903.)

On fait un mélange d'argile et de silicate alcalin et on l'introduit dans un autre mélange formé de ciment et de sable, on moule, sèche et passe au four.

Procédé pour éliminer la silice du coke. Ch.-M. Hall, Niagara Falls. — (Br. américain 733389. 24 septembre 1902. — 14 juillet 1903.)

Le coke est additionné d'un fluorure (fluorure de sodium), puis on chauffe le mélange jusqu'à ce que toute la silice soit transformée en fluorure de silicium.

Matière à polir. J.-F. Myers, à New-York. — (Br. américain 733591. — 2 mai. — 14 juillet 1903.)

C'est un composé de graphite, chlorure de carbone, benzine et matière colorante appropriée.

Procédé de production de briques réfractaires. Ernst-W. Engels, à Düsseldorf. — (Br. américains 634457 et 634458. — 8 mars 1900. — 21 juillet 1903.)

Des briques plus ou moins réfractaires sont recouvertes de carborundum pulvérisé qu'on incorpore par pression dans la brique encore humide ou que l'on étend, par contre, sur les briques à l'aide d'un liant. Les briques sont ensuite recuites.

Briques ou matériaux réfractaires. Frank-J. Tone, à Niagara Falls. — (Br. américain 735022. — 6 décembre 1902. — 28 juillet 1903.)

Ne diffère pas sensiblement des brevets ci-dessus.

Composition de courtzilite (?), caoutchouc, etc. Samuel-R. Whitall, Washington D.-C. — (Br. américains 734482 et 734483. — 5 mai 1902. — 21 juillet 1903.)

La courtzilite finement pulvérisée est traitée par le pétrole, on obtient par évaporation une substance ressemblant au caoutchouc. On peut y incorporer du caoutchouc ou des succédannés.

Composition plâtre-ciment. Almo de Monco, à Denver Color.— (Br. américains 734678 et 734679.— 24 février 1903. — 28 juillet 1903.)

Mélange de silice, diverses argiles et plâtre auquel on peut incorporer des fibres minérales, végétales ou animales.

Cire artificielle. Julius Lewy, à Biebrich. — (Br. américain 735538. — 26 mai 1903. — 4 août 1903.)

C'est un mélange formé d'une acétone, de paraffine, stéarine et cérésine.

Réfractomètre. W.-L. Burnam, à Kansas City. — (Br. américain 735460. — 27 septembre 1902. — 4 août 1903.)

PRODUITS CHIMIQUES ORGANIQUES

Procédé d'obtention d'hémoglobine. F. Haussen, à Altona-s/Elbe. — (Br. américain 736250. — 3 septembre 1902. — 11 août 1903.)

A la solution d'hémoglobine on ajoute un carbonate, puis un acide qui libère l'acide carbonique.

Réduction des dérivés nitrés et nitrosés. C.-F. Boehringer und Soehne, à Mannheim Waldhof. — (Br. américain 736204. — 24 septembre 1900. — 11 août 1903.)

Ces dérivés sont mélangés à de l'eau et à de l'étain finement divisé, puis on ajoute de l'acide chlorhydrique fumant de façon à ne former que du chlorure stanneux, on chauffe ensuite pendant plusieurs heures, on décante, verse le liquide dans le côté cathode d'une cellule électrolytique et dépose électrolytiquement l'étain qui est ensuite employé à de nouvelles réductions.

Réduction des dérivés nitrés. C.-F. Boehringer und Soehne, à Mannheim Waldhof. — (Br. américain 736205. — 24 septembre 1900. — 11 août 1903.)

La substance à réduire est introduite dans l'électrolyte du côté cathode d'une cellule électrolytique et on électrolyse en se servant d'une cathode en chrome, en même temps on agite et on refroidit.

Réduction des dérivés nitrés aromatiques. C.-F. Boehringer und Soehne, à Mannheim Waldhof. — (Br. américain 736206. — 14 décembre 1901. — 11 août 1903.)

Le dérivé nitré aromatique est introduit à la cathode dans un bain renfermant un dérivé d'un métal alcalin ou alcalino-terreux et du cuivre finement divisé, on fait ensuite passer un courant électrique en se servant d'une cathode en cuivre.

Nouveau dérivé de la formaldéhyde. R. Lepetit, à Suze (Italie). — (Br. américain 736529. — 23 mai. — 18 août 1903.)

Ce produit se présente sous la forme d'une poudre rougeâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans les solutions alcalines faibles avec une coloration rouge magenta, soluble dans l'alcool, l'acétone, la glycérine avec une coloration rouge brun, insoluble dans le chloroforme. Il s'obtient en faisant réagir la formaldéhyde sur l'hématoxyline en solution. Il possède des propriétés astringentes et antiseptiques.

Procédé électro-endosmotique d'extraction de sucre. Botho Schwerin, à Berlin. — (Br. américain 723928. — 15 novembre 1901. — 31 mars 1903.)

Procédé pour contrôler la sursaturation des solutions sucrées. H. Claassen, à Dormagen. — (Br. américain 723990. — 25 août 1902. — 31 mars 1903.)

Production de levure par aération en moût clair. Hermann Jansen, à Schiedam. — (Br. américain. — 15 juillet 1899. — 31 mars 1903.)

On prépare un moût clair d'une densité au moins égale à 1,0744, puis on y ajoute des vinasses acides en quantité telle qu'il faille de 12 à 18 centimètres cubes de soude normale pour neutraliser 100 centimètres cubes du mélange. On ajoute ensuite la levure mère et laisse fermenter.

Procédé d'extraction du sucre. Léon Naudet, à Paris. — (Br. américain 728600. — 27 juillet 1900. — 19 mai 1903.)

La substance de laquelle on veut extraire le sucre est chauffée dans le diffuseur à une température d'environ 77° C., on met alors le diffuseur en communication avec le reste de la batterie.

Procédé de purification des liqueurs alcooliques. James Honoder, à San Francisco. — (Br. américain 736098. — 15 juillet 1902. — 11 août 1903.)

On ajoute à l'alcool un acide polybasique fixe et on chauffe de façon à transformer les alcools supérieurs constituant les huiles de fusel en acides alkylés qu'on sature, puis on distille.

Procédé de préparation de levure. J. Jacquemin, à Malzéville. — (Br. américain 736401. — 22 mai 1901. — 18 août 1903.)

On peut donner à des levures de fermentation basse la propriété de fermenter à haute température en substituant peu à peu à son milieu de culture, un moût auquel on a ajouté un acide organique et en effectuant la fermentation à une température supérieure à celle à laquelle on désire faire fermenter la bière.

Préparation de levure. J. Jacquemin, à Malzeville. — (Br. américain 736402. — 22 mai 1901. — 18 août 1903.)

On obtient une levure pouvant fermenter dans des liquides très dense par acclimatation dans des liquides sucrés de densité et d'acidité croissantes et atteignant, par exemple, une densité de 1,104 et une acidité correspondant à 5 grammes d'acide tartrique et 2 grammes d'acide sulfurique par litre.

TANNAGE

Procédé de tannage. O.-P. Amend, à New-York. — (Br. américain 725648. — 27 mars 1901. — 21 avril 1903.)

Ce procédé consiste à soumettre les peaux à l'action du nitrite d'un métal tannant dans une solution renfermant toutes les substances contenues dans une solution tannante usuelle.

Traitement des peaux. H. Peter, à New-York. — (Br. américain 727832. — 18 octobre 1902. — 12 mai 1903.)

Les peaux sont soumises à l'action d'une solution renfermant du chlorure de sodium et additionnée de temps à autre, d'une petite quantité d'acide chlorhydrique. Les peaux sont ensuite tannées comme d'habitude.

Agent clarifiant pour les extraits tannants. R.-L. Jenles, à Londres. — (Br. américain 729350. — 22 novembre 1902. — 26 mai 1903.)

On mélange de la levûre de bière à de l'eau et on chauffe pendant plusieurs heures à 50° C. environ ; la levûre morte est alors séparée, puis mise à digérer d'abord dans un liquide contenant 1 % d'acide minéral, et ensuite dans un liquide alcalin.

Dépilatoire. A.-H. Stone, à Boston. — (Br. américain 732323. — 14 juin 1902. — 30 juin 1903.)

On chauffe un mélange de sulfure de sodium et de chaux.

Procédé d'obtention d'un extrait de tanin. Georg Klenk, à Hambourg. — (Br. américain 734889. 20 mai. — 28 juillet 1903.)

La solution brute renfermant le tanin est traitée par le sulfate d'alumine, puis par le bisulfite de sodium, on chauffe alors en vase clos à une température comprise entre 120 et 130° C. et on achève par une concentration dans le vide. On obtient ainsi des extraits secs contenant environ 70 % de tanin, quelques sels, sulfite de sodium, de calcium, etc., et environ 22 % d'eau. Ils sont solubles dans l'eau froide.

BREVETS DIVERS

Dévulcanisation du caoutchouc. P. H. Chautard et Henri Kessler, à Paris. — (Br. américain 722944. — 23 avril 1902. — 17 juin 1903).

Le caoutchouc est additionné de phénol, puis le mélange est porté dans le vide à une température inférieure à 100° C. jusqu'à ce que tout soit entré en solution ; on distille alors la plus grande partie du phénol. La masse est séparée du soufre et du phénol, on la lave soigneusement, elle est constituée par du caoutchouc régénéré.

Procédé pour rendre ininflammables les matières textiles. William Van, à Staleybridge. — (Br. américain 723088. — 26 décembre 1902. — 3 mars 1903.)

L'étoffe est imprégnée d'une solution de stannate de sodium puis séchée, traitée par une solution renfermant un sel de titane qui, après séchage est fixé par un bain de silicate de soude, on lave et sèche.

Apprêt pour fibres végétales. THOMAS ASPINALL, à Bolton (Angleterre). — (Br. américain 724238. — 23 juin 1902. — 31 mars 1903.)

On place une substance amylacée en suspension dans une solution de soude caustique, on neutralise ensuite l'alcalinité par un acide minéral, des chlorures de magnésium, du zinc et de l'argile, puis on traite le produit par un liquide oléagineux.

Procédé pour imperméabiliser les étoffes. G. BLENIO, à New-York. — (Br. américain 724788. — 29 juillet 1902. — 7 avril 1903.)

Les étoffes sont plongées dans un bain renfermant de l'alun et du phosphate d'ammonium, puis séchées et plongées dans du silicate de sodium.

Substance solide à base d'huile et de cellulose. J.-B. SCAMMEL et A. MUSKETT, à Londres. — (Br. américain 724618. — 4 novembre 1901. — 7 avril 1903.)

On ajoute à de l'huile une certaine quantité de cellulose qui peut avoir préalablement été amenée à l'état de masse gommeuse par distillation en vase clos (sic) on ajoute ensuite en agitant du chlorure de soufre jusqu'à ce que les fibres soient entièrement dissoutes.

Composition pour allumettes. CHEMISCHE FABRIK GRIESHEIM ELEKTRON à Francfort-s/M. — (Br. américain 727768. — 24 décembre 1902. — 12 mai 1903.)

Cette composition qui n'est pas toxique est obtenue en mélangeant du trisulfure de phosphore et de l'oxyde de zinc, puis on ajoute du chlorate de potassium, de l'oxyde de fer et du verre pilé, on forme ensuite une pâte par addition de colle.

Mélange pour feux d'artifice. N. DEL GRANDE, à Pétersburg-Va. — (Br. américain 728878. — 22 janv. 1902. — 26 mai 1903.)

On mélange des solutions bouillantes renfermant réciproquement 3 parties en poids de nitrate de potassium, 1 partie d'acide picrique ; par le mélange il se forme un précipité jaune cailleboté qu'on sèche, pulvérise et granule.

Explosifs de sûreté. — ADAM MC. CRACKEN, à Dunedin (Nouvelle-Zélande). — (Br. américain 730288. — 5 septembre 1902. — 9 juin 1903.)

On dissout de l'acide picrique dans de la glycérine, on neutralise par le carbonate d'ammoniaque, on ajoute de la terre d'infusoire, puis une solution de nitrate de potassium, un peu de soufre et on sèche complètement.

Celluloïde ou dérivé de la pyroxyline et procédé de fabrication. ERNST ZÜHL, à Berlin. — (Br. américain 733110. — 17 avril 1902. — 7 juillet 1903.)

On obtient des dérivés de la pyroxyline en combinant de la cellulose nitrée à des éthers phosphoriques d'hydrocarbures aromatiques mono-oxygénés comme le crésol. Ces dérivés ont une partie de leur hydrogène remplacé par un radical acide, et l'oxygène du groupe PO remplacé par du soufre.

Nouvel engrais artificiel. CYANID GESELLSCHAFT. — (Br. américain 724565. — 26 novembre 1901. — 7 avril 1903.)

Cet engrais renferme de la chaux et de la cyanamide qui, par décomposition dans le sol, fournit de l'azote.

Traitement des huiles de créosote. C. W. BILFINGER, à Fayetteville N. C. — (Br. américain 729838. 9 avril 1902. — 2 juin 1903.)

Les huiles de goudron sont additionnées d'alcali, on agite, laisse reposer, décante, lave à l'eau, puis dans l'huile séparée de l'eau on insuffle de l'air et ajoute environ 2 kilogrammes d'oxyde de plomb pour 100 litres d'huile.

Composition antiseptique. H. P. BUSH, à Philadelphie. — (Br. américain 730231. — 28 mars. — 9 juin 1903.)

Cette composition est constituée par un mélange de chlorure de zinc, alun, sel, chlorure de calcium, hypochlorite de chaux, chlorure de potassium, formaldéhyde et eau.

Peinture. CUSHING ADAMS, à Bellows Falls V. T. — (Br. américain 730505 et 730506. — 15 décembre 1902. — 5 juin 1903.)

On mélange de la caséine à une lessive de soude caustique, on ajoute ensuite du borax et à 7 parties de cette composition, on ajoute 92 parties d'une base minérale et 1 partie d'alun.

Engrais artificiel. A. K. JARACKI, à Sandusky Ohio. — (Br. américain 731461. — 8 décembre 1902. — 23 juin 1903.)

On traite un phosphate basique par l'acide sulfurique, puis on ajoute le résidu de la distillation des betteraves à sucre ; la chaleur produite par la réaction chasse l'excès d'eau et on obtient ainsi un produit sec granulé.

Ciment. T. B. JOSEPH, à Salt Lake City-Utah. — (Br. américain 732640. — 30 août 1902. — 30 juin 1903).

Ce ciment résulte de la combinaison formée de plâtre calciné, d'eau, d'arsenic, de peroxyde de baryum, de chlorure d'ammonium et d'une huile de pétrole.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis

ALCOOL. — BOISSONS. — ÉTHER. — VINAIGRE

Procédé de clarification de liquides au moyen de la gélatine, par Pharmaceutisches Institut Ludwig Wilhelm Gans, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 317333. — 13 janvier. — 4 juin. — 25 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à clarifier les liquides impurs au moyen de la gélatine et d'un oxydant.

Description. — *Exemple* : 100 kilogrammes d'une solution de gélatine à 20 % de gomme arabique, sont mélangés à 2 ou 4 kilogrammes de permanganate de potassium suivant le degré de pureté de ce dernier. L'alcali mis en liberté est neutralisé par un acide. Ensuite on ajoute de la gélatine, 2 kilogrammes, dissoute dans une quantité d'eau 5 à 10 fois plus grande. On chauffe la solution à 50-60° C., on mélange encore pendant le chauffage à 10 à 25 kilogrammes d'une solution de permanganate à 5 % en neutralisant l'alcali mis en liberté. On sépare le précipité d'oxyde de manganèse mélangé avec la gélatine insolubilisée. On précipite par les procédés connus le manganate resté en solution et l'on obtient une solution claire comme de l'eau.

Procédé de traitement des vinasses de distillerie, par Sudre, rep. par Bert. — (Br. 321701. — 3 juin. — 16 septembre 1902. — 17 janvier 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à produire sur les parois d'une enceinte convenablement disposée, où il règne le vide et chauffée par une source extérieure de chaleur telle que la température des parois ne puisse dépasser 300° C., un ruissellement continu de vinasses d'épaisseur réglée et régulière. La vinasse entre alors et sort à l'état liquide d'une façon continue sans l'intervention d'appareils mécaniques et ayant perdu sur son trajet, à condition qu'il ait une longueur suffisante adéquate à l'épaisseur de la masse liquide, d'abord son eau, ensuite sa glycérine, et il reste les matières solides azotées et salines.

Procédé de fabrication du moût à l'aide de malt décomposé en amandes et enveloppes, en vue d'obtenir spécialement de la bière blonde, par Lapp, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 321850. — 5 juin. — 20 septembre 1902. — 21 janvier 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à tremper l'amande décortiquée, d'abord sous pression (air comprimé ou gaz carbonique) à 3 atmosphères environ, à une faible température 31 à 32°,5 C. et à élever la température dans la mesure de la diminution de pression (1/2 atmosphère pour 6°,5 C. chaque fois) de façon que la pression finale 1/2 atmosphère ait lieu en même temps que la température de saccharification, environ 62° à 70°, est atteinte. Après quoi, lorsque la température d'ébullition se produit, on peut l'utiliser comme moyen de compression sans autre variation des pressions essentielles.

Procédé de fabrication industrielle de l'alcool par synthèse (Procédé Albert Fournier), par Société Jay et Cie, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 321803. — 6 juin. — 20 septembre 1902. — 20 janvier 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire réagir dans des proportions convenables et ensemble l'hydrogène et l'ozone (???).

Procédé de fermentation de mélasses de betteraves et toutes matières amylacées de même que préparation de levures pressées, par Effront, rep. par Thirion. — (Br. 324124. — 30 août — 2 décembre 1902. — 24 mars 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner d'un acide gras ou d'acides résineux le moût à fermenter, pour accélérer la fermentation et augmenter le rendement.

Description. — Un volume de mélasse est dilué dans 2 1/2 à 3 volumes d'eau à 28-29° C On y ajoute la lessive pure ; après avoir bien mélangé le tout on verse, par hectolitre de moût, 200 à 600 centimètres cubes d'une solution de colophane à 10 %, de manière qu'un litre de cette solution contienne 100 grammes de colophane et 22 grammes de potasse caustique.

Perfectionnements à la fabrication de l'alcool, par Dromain, rep. par Blétry. — (Br. 324199. — 5 septembre. — 5 décembre 1902. — 25 mars 1903.)

Objet du brevet. — Emploi de la racine de chicorée dont le jus est mis en fermentation pour en obtenir de l'alcool.

Procédé de traitement des mélasses en vue d'en faciliter la fermentation, par Collette et Bordin, rep. par Blétry. — (Br. 318297. — 1er février. — 23 juin. — 11 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner les mélasses d'acide phosphorique destiné à précipiter les sels nuisibles à la fermentation.

SUCRE

Procédé d'épuration et de décoloration des liquides et en particulier des liquides saccharins par dialyse électrique avec un halogène (chloré), par Spillern Spitzen, rep. par Thirion. — (Br. 317854. — 17 janvier. — 7 juin. — 30 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à employer simultanément le courant électrique et l'halogène (chlore) de façon à faire passer ce dernier au moyen du courant à travers le liquide a épurer et à décolorer.

Procédé dit de sulfocarbonatation pour l'épuration et la décoloration des jus sucrés de betteraves et de cannes, par Weissberg, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 318049. — 24 janvier. — 16 juin. — 4 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce que toutes les opérations (sulfitisation, addition de chaux, chauffage, seconde carbonatation, etc.) se font dans une seule et même chaudière en se servant comme indicateur de papier à la phénolphtaléine qui ne se colore plus au contact de jus de sulfite et en même temps de papier tournesol qui doit encore bleuir au contact de ce jus sulfité.

Procédé de transformation de la cellulose des végétaux en glucose et ses dérivés, par Reynaud et Bonna. — (Br. 318203. — 29 janvier. — 19 juin. — 9 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner les végétaux divisés, placés dans des cuves et amenés à l'état de bouillie, de zinc éthyle dans la proportion de 1 à 5 % du poids des végétaux traités avec addition de 15 à 20 % de carbonate alcalin, le mélange de zinc éthyle ayant lieu au-dessous de 50° C. puis à chauffer sous pression ou non. Les jus obtenus sont ramenés à 30° C., on verse une solution à 1/1000 d'acide acétique mélangée à une solution de gomme avec 5 à 6 % d'alcool, enfin quand le ferment acétique est bien développé on ajoute de la pepsine dans la proportion de 2/1000 et l'on porte la température à 60-70° C.

Système de cristallisation rapide et profonde des sirops, égouts et mélasses de sucrerie et raffinerie, et de séparation des cristaux sous pression gazeuse, par Delafond et Horsin-Déon, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 319182. — 28 février. — 16 juillet. — 6 novembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les sirops, égouts et mélasses pour effectuer sous pression carbonique la cristallisation et la filtration dans des appareils spéciaux.

Procédé de purification électrolytique des jus, par Kollrepp et Wohl, rep. par Faber. — (Br. 319635. — 15 mars. — 26 juillet. — 18 novembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner les jus, et respectivement aux électrodes positives, de sacchatate de plomb ou d'autres composés basiques facilement attaquables à base de plomb ou de zinc.

Description. — Le jus de diffusion est additionné d'environ 3 % de chaux et d'acide carbonique ou autre corps légèrement acide et à action précipitante, puis on passe à la presse. Le jus clair est mélangé à 8 ou 10 % de son poids de saccharate de plomb humide (environ 5 % d'eau), puis on électrolyse à 60° environ avec une densité moyenne de 10 ampères par décimètre carré d'électrodes et une tension de 8 à 10 volts avec un écartement de 3 centimètres entre les électrodes. Le jus traité est filtré. On sépare le plomb qu'il peut contenir, au moyen de l'acide carbonique, ensuite on le traite à la manière ordinaire. Quand aux dépôts ils sont transformés en saccharate de plomb au moyen de solutions sucrées et d'alcali ; les non-sucrés combinés au plomb sont traités par l'acide carbonique pour enlever le plomb et évaporés puis traités pour retirer les alcalis.

Perfectionnements dans le traitement du sucre ou des solutions sucrées et dans les compositions d'épuration employées dans le dit traitement, par Fédéral Refining Company, rep. par Thirion. — (Br 320274. — 8 avril. — 14 août. — 5 décembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à introduire dans le liquide sucré à épurer un sulfodérivé de corps huileux ou résineux.

Procédé d'épuration des jus sucrés, par Lachaux, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 321353. — 22 mai. — 8 septembre 1902. — 8 janvier 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner les jus sucrés de craie, de phosphate calciné.

Procédé de fermentation des mélasses sans dénitrage préalable, par Jacquemin, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 322381. — 23 juin. — 3 octobre 1902. — 4 février 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner les moûts d'une levûre acclimatée à la présence des acides et produits volatils résultant de l'acidulation du jus avant fermentation.

Procédé d'épuration intensive des jus sucrés, par Wackensie. — (Br. 323046. — 18 juillet. — 27 octobre 1902. — 21 février 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à déféquer les jus sucrés avec du sulfate de zinc ou analogue et de la chaux avec un premier chauffage des liquides mélangés aux réactifs jusqu'au point critique d'inversion du saccharose (température 80° C.) qui est suivi de l'addition de baryte qui, sous l'action de l'acide sulfurique, est précipitée à l'état de sulfate insoluble et l'on chauffe à 100° C.

Procédé de traitement des solutions sucrées, par Nowak, rep. par Assi. — (Br. 324014. — 27 août. — 27 novembre 1902. — 21 mars 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner les solutions sucrées des raffineries ou les jus des fabriques de sucre de betteraves, d'un mélange composé d'une bouillie de tourbe préparée et cuite, et de sulfite de calcium pour faciliter le clairçage et obtenir du sucre blanc.

Nouveau procédé d'obtention des sucres de premier jet, par Société Anonyme de la Raffinerie Nouvelle d'Aubervilliers, rep. par Tailfer. — (Br. 324144. — 1er septembre. — 2 décembre 1902. — 24 mars 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à supprimer la cuite et à évaporer le sirop à une densité de 42° à 45° B. Ce sirop évapore la graine par lui-même sous l'influence du vide, puis on refond le grain dans l'appareil réchauffeur refroidisseur, mélangeur, dans lequel il a été coulé, pour obtenir par refroidissement une seule sorte de cristaux.

Procédé pour régler la sursaturation pendant la cuite des jus sucrés, purs, notamment de jus épaissis, par Claassen, rep. par Dony. — (Br. 324271. — 4 septembre. — 8 décembre 1902. — 27 mars 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en ce que la cuite de jus sucrés, par exemple de jus épaissis, est conduite de sorte que, maintenant des conditions déterminées de sursaturation dont le quotient sera de 1,25 par exemple (4 étant la teneur en sucre pour 1 partie d'eau dans la saturation ordinaire, et 5 étant celle d'une solution épaissie), qui varient, du reste, dans le cours de l'opération, on procède à la formation des grains produits, de manière à rester toujours dans les meilleures conditions pour la recristallisation sans qu'il y ait formation de nouveaux grains.

Procédé de purification et de conservation du sucre brut, par Wernick, rep. par Fayollet. — (Br. 325882. — 26 septembre 1902. — 5 février. — 11 mai 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger intimement et uniformément avec le sucre brut, un faible pourcentage de chaux vive finement pulvérisée, pour former un sucrate de chaux avec le sucre des mélasses recouvrant les cristaux de sucre et à décomposer simultanément les impuretés organiques contenues dans ces mélasses, à chauffer ensuite et à aérer le mélange et à enlever par lavage les impuretés des cristaux de sucre et du saccharate de chaux, et finalement à neutraliser la chaux ajoutée, qui se trouve dans les cristaux de sucre dissous et le saccharate de chaux, et dans le sirop de lavage.

Procédé de fabrication d'un charbon dénommé noir végétal, par Klingelhœffer et Halse, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 326125. — 5 novembre 1902. — 12 février. — 16 mai 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à carboniser au moyen de l'acide sulfurique, soit à froid, soit à chaud à une température de 110 à 160° des matières ligneuses telles que paille, sciure, copeaux et toute espèce de cellulose, laver et neutraliser pour enlever l'excès d'acide.

SUBSTANCES ORGANIQUES ET ALIMENTAIRES ET LEUR CONSERVATION

Procédé de traitement, séchage, ignifucation, imputrescibilité des bois verts par le courant alternatif. par Guidi. — (Br. 317530. — 4 janvier. — 26 mai. — 10 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre le bois vert à l'action de courants alternatifs de 25 à 100 volts à une température de 35° C., les piles de bois étant enveloppées d'une sorte de matelas de matières spongieuses, maintenu dans des toiles métalliques sur lesquelles ont fait couler un liquide tel que silicate, phosphate, sulfate de zinc, etc.

Perfectionnements apportés à la préservation du bois, par Ferrell, rep. par Thierry. — (Br. 317950. — 21 janvier. — 12 juin. — 2 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à imprégner les bois d'une solution de sulfate d'alumine à 25° B. obtenue avec 300 grammes de sulfate par litre d'eau.

Procédé pour la fabrication du sel de cuisine par évaporation dans le vide, par Société dite Salinen Direction Lunebourg, par Brandon. — (Br. 318202. — 29 janvier. — 19 juin. — 9 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à précipiter les sels de calcium par le sulfate de magnésium, puis à évaporer, centrifuger, laver à l'eau salée et à la vapeur, les sels magnésiens sont réduits de 0,5 à 1 %.

Procédé de conservation de la viande, par Guttemann, rep. par Matray. — (Br. 319986. — 27 mai. — 6 août. — 28 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à badigeonner la viande avec une solution à 20 % de gélose 35 % d'agar agar, 35 % d'eau distillée, 2 % de sel, additionné de 7 % d'alcool, 1 % de salicylate de sodium (?) et 10 % d'eau.

Procédé pour la fabrication d'albumines incolores, inodores, insipides d'origine animale, par Jolles, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 321282. — 20 mai. — 6 septembre 1902. — 6 janvier 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le sang pur ou l'albumine érythrocytique du sang par des réactifs acides tels que l'acide sulfureux pour détruire les oxydes, puis à soumettre en solution alcaline, spécialement ammoniacale à l'action du peroxyde d'hydrogène, enfin précipiter l'albumine par un acide.

Procédé de fabrication de caséine dégraissée, par Mierisch et Eberhardt, rep. par Sturm. — (Br. 321490. — 17 mai. — 11 septembre 1902. — 12 janvier 1903.)

Objet du brevet.— Procédé consistant à additionner 1 000 litres de lait, chauffé à 40-45° C. et écrémé à l'écrémeuse centrifuge par exemple, de 2 à 4 kilogrammes de soude caustique, puis à centrifuger.

Procédé de production de substances azotées, par Polzeniusz, rep. par Lavoix et Moser. — (Br. 323032. — 17 juillet. — 25 octobre 1902. — 21 février 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer un carbure alcalin ou alcalino-terreux, additionné d'un chlorure alcalin dans une atmosphère d'azote.

Description. — Exemple : 61 grammes de carbure de calcium, 187 grammes de chlorure de chaux ? sont chauffés dans une atmosphère d'azote.

Farine de suralimentation, dite « Farine d'Isis lécithinée », par Prat et Bassot, rep. par Fayollet. — (Br. 323398. — 1er août. — 7 novembre 1902. — 5 mars 1903.)

Objet du brevet. — Mélange formé de farine de fèves d'Egypte 30 parties, de lentilles rouges d'Egypte 15 parties, de maïs blanc d'Egypte 10 parties, de farine d'orge d'Egypte 10 parties, farine d'avoine 5, sucre 30 et lécithine 0,15.

Nouveau produit conservateur de substances organiques, par Klett et Potel, rep. par Thirion. — (Br. 323616. — 9 août. — 14 novembre 1902. — 10 mars 1903.)

Objet du brevet. — Produit consistant en un mélange de soufre, charbon, acétate de potassium, etc.

Description. — On prend :

	I	II	III
Soufre	75	75	60
Charbon végétal	15	10	20
Acétate de potasse	5	10	10
Permanganate de potasse	5	5	10

Le n° I est pour la conservation des peaux, cuirs. — Le n° II pour les suifs et graisses, le n° III pour le blé, le riz, le maïs, etc.

Procédé pour extraire la gélatine et la colle des os, par Hilbert et Société dite Bayerische Actien Gesellschaft für Chemische und Landwerthschaftlich-Chemische Fabrikation, rep. par Chassevent. — (Br. 324432. — 20 août. — 11 décembre 1902. — 1er avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les os dégraissés et réduits en poudre grossière à l'action de l'acide chlorhydrique ou d'un mélange d'un chlorure et de gaz sulfureux, à chaud ou à froid, puis à chauffer après lavage soigné de la poudre ainsi traitée à 100° ou à une température plus élevée pour obtenir la gélatine ou la colle.

Nouveau procédé pour la dessiccation et la conservation du lait, par Hatmaker, rep. par Tailfer. — (Br. 324913. — 2 octobre. — 27 décembre 1902. — 14 avril 1903).

Objet du brevet. — Procédé consistant à dessécher le lait à haute température, puis à réduire en poudre et à ajouter des sels, puis à ramener le lait désséché à sa composition normale et faciliter sa conservation.

Procédé de fabrication de colle et de gélatine au moyen de cuir et des déchets de cuir, par Société dite Chemische Düngerfabrik Vogtmann et Cie, rep. par Thirion. — (Br. 325365. — 17 octobre 1902. — 14 janvier. — 27 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter le cuir, s'il est chrômé, par de l'acide sulfurique à 66° à 40 %, et, s'il est tanné à la fusée ou aux autres matières tannantes, par des alcalis ; saturer dans le premier cas l'acide par la chaux, laver, saturer l'excès de chaux par de l'acide chlorhydrique, laver, puis après lavage, traiter pour transformer en colle.

Procédé pour la fabrication d'agglutinants et de liants avec de l'amidon, par Haak, rep. par Nauhardt. — (Br. 326286 — 12 novembre 1902. — 17 février. — 21 mai 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter l'amidon par des agents oxydants, tels que le chlorure de chaux, le peroxyde d'hydrogène ou de sodium.

Description. — *Exemple :* 100 kilogrammes d'amidon, 6 à 7 kilogrammes de chlorure de chaux sont mélangés sans addition d'eau.

ENGRAIS

Procédé nouveau de dessiccation et de solidification des matières fécales pour engrais, par Société Steyaert et Cie, rep. par Walbeck. — (Br. 321571. — 24 avril. — 13 septembre 1902. — 13 janvier 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter aux matières fécales des déchets de froment, de mouture, petites farines folles, etc. pour les dessécher, les solidifier et les transformer en un engrais pulvérulent.

Verdet neutre spécial, adhérent, pour le traitement des maladies de la vigne, des arbres et de toutes les plantes en général ou pour tout autre usage, par Fafourneaux, rep. par Fayollet. — (Br. 322481. — 21 juin. — 7 octobre 1902. — 6 février 1903.)

Objet du brevet. — Mélange formé avec alun du commerce, 797 parties, acétate de cuivre cristallisé, 200 parties. Vert d'aniline dissous dans l'acide acétique, 3 parties.

Procédé et produit dénommé « Phospho-zinco alumino magnésien » applicable au traitement des vidanges et toutes eaux contenant des matières organiques albuminoïdes insolubles, par Lallemand et Gouttierre, rep. par Guitton. — (Br. 323900. — 6 août. — 25 novembre 1902. — 17 mars 1903.)

Objet du brevet. — Mélange d'acide phosphorique liquide, d'argile, de sels de zinc et d'un sulfate double de chaux et de magnésie obtenu par traitement de la dolomie par l'acide sulfurique.

Procédé de préparation d'engrais potassiques riches en azote, par Jacquemin, rep par Armengaud aîné. — (Br. 324515. — 17 septembre. — 13 décembre 1902. — 3 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter la vinasse par de la chaux vive et à recueillir les alcalis volatils dans l'acide chlorhydrique, puis à traiter le résidu par l'acide sulfurique et ajouter le chlorhydrate d'ammoniaque et des bases volatiles provenant de la distillation en présence de la chaux vive.

Nouveau traitement industriel des craies phosphatées donnant naissance à un nouveau produit agricole, la chaux phosphatée, et permettant en outre l'exploitation des gisements les plus pauvres en acide phosphorique par l'augmentation du rendement actuel en phosphate tribasique de chaux, par Cochet dit Le Comte. — (Br. 326406. — 21 février. — 26 mai. — 19 novembre 1902.)

Objet du brevet. — Cuisson des phosphates, puis broyage et lixiviation pour en extraire la chaux.

CORPS GRAS. — PARFUMERIE. — BOUGIE. — SAVONS

Procédé de fabrication au moyen d'huile de poisson d'un produit inodore destiné à remplacer le suif, par Sandberg, rep. par Chassevent. — (Br. 317540. — 4 janvier. — 27 mai. — 10 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter l'huile de poisson par l'acide sulfurique et l'acide nitreux de manière à transformer en acide sulfoxystéarique l'acide oléique.

Composition opérant le refroidissement des huiles de graissage, par Straup, rep. par Blétry. (Br. 317828. — 6 janvier. — 27 mai. — 30 septembre 1902.)

Objet du brevet. — On prend 35, 23 cendres de bois dur, 7,57 d'eau, 453,54 de sel de soude, 3,54 de quinine, 1,133 kil. de graisse animale ou de suif. On ajoute cette quantité du mélange à un baril de graisse lubréfiante.

Nouveaux produits destinés à l'éclairage et leur procédé de fabrication, par Lewy, rep. par Chassevent. — (Br. 318129. — 27 janvier. — 18 juin. — 8 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Mélange composé de paraffine 70 $^0/_0$, cérésine 15° et alcool 15 $^0/_0$.

Nouveau procédé de décoloration des huiles végétales employées en peinture, par Tedesco, rep. par Tailfer. — (Br. 318323. — 3 février. — 23 juin. — 11 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter l'huile par de l'air chargé de gaz hypochloreux puis à laisser en contact 24 heures quelques millièmes d'hydrate de plomb ou de cobalt et ensuite à insuffler à nouveau de l'air pendant 3 heures.

Perfectionnements aux procédés pour solidifier et épaissir les huiles, par Skammel et Muskett, rep. par Marillier et Robelet. — (Br. 319074. — 25 février. — 11 juillet. — 3 novembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à prendre, par exemple, 8 parties en poids d'huile de ricin, 1 partie d'oxyde de magnésium, 1 1/6 de fibre de coton, 8 parties de sulfure de carbone, 1 partie de chlorure de soufre.

Procédé pour la transformation en corps gras et en savons des carbures d'hydrogène de la série homologue C^nH^{2n+2} existant dans les pétroles et dans la vaseline, par Reale, rep. par Klotz. — (Br. 321510. — 28 mai. — 12 septembre 1902. — 12 janvier 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à chauffer la cétine ou substances analogues, mélanger avec des pétroles et des solutions alcalines concentrées.

Savon liquide pour le nettoyage des mains et de tous les objets souillés de graisse ou d'huile, par Société Thiébaud et Cie, rep. par de Mestral. — (Br. 321676. — 2 juin. — 16 septembre 1902. — 16 janvier 1903.)

Objet du brevet. — Savon fait avec sulforicinate d'ammoniaque, 1 000 grammes ; bile de bœuf, 75 ; glycérine, 50 ; essence de thym, 6. On colore avec du rose diamide ou autre.

Procédé pour la fabrication de parfums synthétiques en employant le camphénilide d'acétone, par Chemische Fabrik auf actien, rep par Armengaud jeune. — (Br. 321878. — 7 juin. — 20 septembre 1902. — 22 janvier 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter aux parfums ou à employer seul le camphénilide d'acétone obtenu en condensant l'acétone avec le camphénylonaldéhyde.

$$C^9H^{15}COH + CH^3CO - CH^3 = C^9H^{15}CH : CH - CO - CH^3$$

corps bouillant à 147-150° sous 22 millimètres D = 0,971 à + 15°.

Perfectionnements apportés à la fabrication des bougies, couleurs à la cire, onguents, etc. et produits nouveaux destinés à cette fabrication, par Liebreich, rep. par Brandon. — (Br. 322026. — 11 juin. — 25 septembre. — 25 janvier.)

Objet du brevet. — Procédé de transformation des amines aromatiques en dérivés acétylés des acides gras, en chauffant les dits acides avec les amines à 200° environ pendant 12 à 20 heures, puis à mélanger les produits obtenus avec des corps gras de manière à en augmenter le point de fusion.

Procédé pour l'extraction de la paraffine des huiles minérales et des hydrocarbures d'origine minérale, ainsi que pour la séparation et l'extraction des produits oxydés et la fabrication des huiles destinées au graissage, par Singer et Pauli, rep. par Lavoix et Mosès. (Br. 322986. — 16 juillet — 25 octobre 1902. — 20 février 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les huiles minérales distillées par de l'alcool éthylique à 99,8 $^0/_0$ puis à chauffer à 50-80° C. de manière à amener la dissolution de l'huile ; laisser refroidir ou précipiter par l'eau.

Procédé d'extraction de la glycérine, des résidus de distillerie, par Barbet. — (Br. 323373. — 19 juillet. — 6 novembre 1902. — 4 mars 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre à l'osmose, à l'alcool, les vinasses concentrées préalablement à 35-40° C. La glycérine traverse le papier parcheminé avec une grande facilité, tandis que les autres substances très peu solubles dans l'alcool ne sont pas osmotiques dans ces conditions.

Procédé pour une huile perfectionnée destinée à remplacer l'huile de lin et procédé de fabrication de ce nouveau produit, par Smith, rep. par Chassevent. — (Br. 323776. — 14 août. — 20 novembre 1902. — 14 mars 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer les résines en sulfocomposés et à mélanger avec une huile minérale.

Description. — *Exemple :* Faire bouillir 1 450 kilogrammes de résine dans 116 kilogrammes d'acide sulfurique concentré jusqu'à cessation d'écume, puis mélanger le produit avec 2 725 kilogrammes d'huile minérale bouillante.

Procédé de traitement des huiles grasses d'origine végétale ou animale, par Bouvier. — (Br. 324058. — 5 août. — 2 décembre 1902. — 23 mars 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'épuration, la désodorisation et le blanchiment des corps par l'emploi successif de sels, tels que chlorure de sodium ou nitrate de sodium ou de potassium, d'agents oxydants tels que chromates, bioxyde de manganèse, permanganate de potassium et enfin de réducteurs tels que l'acide sulfureux ou l'acide oxalique.

Composé oléagineux et procédé de fabrication, par Adams, rep. par Mœsticker. — (Br. 324484. 16 septembre. — 2 décembre 1902. — 2 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé ayant pour but la solidification des huiles végétales.

Description. — *Exemple :* A 100 parties de caséine du commerce ajouter 15 parties de bicarbonate de sodium et 600 parties d'eau, puis après solution, ajouter graduellement 6 000 parties d'huile végétale. Si l'on veut obtenir un produit complètement solide, on peut neutraliser l'excès d'alcali en ajoutant une solution d'aldéhyde formique à 5 %.

Procédé de fabrication d'huiles de goudron et d'huiles minérales inodores, par Rütgerswerke Actien Geselschaft, rep. par Nauhardt. — (Br. 324908. — 3 octobre. — 20 décembre 1902. — 15 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à désodoriser les huiles de goudron et les huiles minérales par addition d'oxydes ou d'oxydes hydratés des métaux lourds, ou des dissolutions de sels de ces métaux en y ajoutant de l'alcali.

Description. — *Exemple :* 1 000 kilogrammes d'huile, 10 kilogrammes de solution ammoniacale concentrée d'oxyde de cuivre sont chauffés à 120° C., et l'on fait passer un courant de vapeur d'eau pendant une heure.

Procédé de fabrication d'huiles de goudron et d'huiles minérales inodores, par Rütgerswerke Actien Gesellschaft, rep. par Nauhardt. — (Br. 324958. — 4 octobre. — 30 décembre 1903. — 15 avril 1903.)

Objet du brevet. — Emploi des aldéhydes cétones en présence d'alcali pour désodoriser les huiles de goudron et les huiles minérales.

Description. — *Exemple :* 1 000 kilogrammes d'huile, 20 kilogrammes d'une solution aqueuse à 40 % acidulée ou alcalinisée d'aldéhyde formique; chauffer à 90° C., et faire passer un courant de vapeur d'eau pendant une heure.

Procédé de traitement des huiles, graisses et autres matières saponifiables, par Weygang, rep. par Assi. — (Br. 325038. — 7 octobre. — 31 décembre 1902. — 17 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'addition d'une solution de savon résineux à l'huile ou aux corps gras à purifier.

Description. — *Exemple :* Saponifier en chauffant 100 kilogrammes de résine par 200 kilogrammes de lessive de soude à 40° B. et 1 000 kilogrammes d'eau. Après saponification on précipite le savon au bout de 24 heures de repos par le sel marin. Le savon obtenu est chauffé avec de l'eau acidulée de manière à neutraliser l'alcali. On laisse au repos. On ajoute ce savon dans la proportion de 5 à 10 % à de l'huile mélangée à 25 % d'eau et l'on fait bouillir 2 heures, puis on laisse la température s'abaisser à 93° C. L'huile surnage, le savon plus ou moins dissous dans l'eau entraîne presque toutes les impuretés.

Procédé de neutralisation des huiles et en particulier de l'huile de coco, par Rocca, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 325381. — 17 octobre 1902. — 16 janvier 1903. — 18 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter successivement l'huile par un alcali pour saturer les acides gras, à séparer l'huile, puis à traiter cette dernière par une certaine quantité de chaux et de magnésie, après l'avoir soumis à l'action de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique qui ont pour but de séparer une petite quantité de savon qui était restée mélangée à l'huile.

Procédé pour l'épuration des graisses et des huiles, en particulier de l'huile de coco, par Frésenius, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 325768. — 27 octobre 1902. — 31 janvier 1903. — 7 mai 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre l'huile, principalement l'huile de coco à l'action simultanée d'alcalis terreux, de charbon et d'une surpression pour faciliter la séparation de l'émulsion savonneuse calcaire et activer l'élimination des acides gras.

Procédé d'extraction des crasses d'huile d'olive, par Bernard, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 325966. — 30 octobre 1902. — 6 février 1903. — 13 mai 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter la crasse par un acide et à porter le mélange à 100° C.

Description. — *Exemple :* 500 kilogrammes de crasse chauffés à 100° C., sont additionnés de 2 kilogrammes d'acide sulfurique. On laisse en repos 24 heures et l'on décante l'huile claire.

Procédé de fabrication des vaselines industrielles et huiles minérales de graissage, par Girard Tabourin et Poitevin. — (Br. 326348. — 15 novembre 1902. — 19 février 1903. — 23 mai 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les naphtes russes par des oxydants.

Description. — *Exemple :* 1 000 grammes de naphte de Bakou, D = 0,908, 55 grammes de chlorure de chaux et 500 grammes d'eau sont mélangés.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

BREVETS PRIS A PARIS

Analysés par M. Thabuis

ESSENCES. — RÉSINES. — CAOUTCHOUC.

Nouveau procédé de fabrication de vernis, par Tedesco, rep. par Tailfer. — (Br. 318289. — 1er février. — 21 juin. — 11 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé de cuisson des copals, consistant à les chauffer en présence de térébenthine, soit sous la pression atmosphérique, soit dans le vide.

Procédé d'extraction d'une matière collante du varech par un procédé continu utilisant continuellement la même solution de carbonate de sodium régénérée, par Herrmann. — (Br. 320656. — 17 avril. — 22 août. — 17 décembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter les varechs par du carbonate de sodium et à précipiter par un lait de chaux, puis à séparer le tangate de chacun que l'on pulvérise, sèche et mélange avec 20 °/₀ de carbonate de sodium.

Description. — Pour réaliser ce procédé, on traite le varech frais par 10 fois son poids d'une solution de carbonate sodique à 1 °/₀, puis on opère comme il est dit ci-dessus.

Procédé de minéralisation des colophanes, par Nodon. — (Br. 320806. — 1er avril. — 26 août. — 20 décembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à transformer les colophanes composés de la formule $C^nH^{2n}O^2$ en hydrocarbures saturés par action de la chaux vive et d'une température élevée sur les vapeurs de colophane.

Vernis-émail inaltérable, par Briclot, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 323548. — 7 août. — 12 novembre 1902. — 9 mars 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans une préparation d'huile mélangée à des sels métalliques ainsi qu'à d'autres produits.

Procédé de fabrication d'un nouveau vernis, par Lachow, rep. par Grimont et Kastler. — (323820. — 19 août. — 21 novembre 1902. — 16 mars 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à cuire du pétrole avec 10 °/₀ de colle et à additionner d'une quantité de colophane pouvant aller jusqu'à 50 °/₀.

Nouvelle substance pouvant remplacer le caoutchouc et son mode de préparation, par Rampolini, rep. par Chassevent — (Br. 325773. — 5 septembre 1902. — 31 janvier. — 7 mai 1903.) (Patente américaine E. U. du 6 février 1902. — N° 702678.)

Objet du brevet. — Nouvelle gomme vulcanisée consistant à chauffer un mélange de soufre 1 à 10 °/₀ avec la gomme de l'arbuste désigné sous le nom *synantherescas mexicanas*, dénommé ainsi par les Indiens.

Méthode de régénération de la gutta percha, par Germain. — (Br. 326969. — 31 octobre 1902. 6 février. — 13 mai 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter la gutta-percha convenablement divisée par un dissolvant tel que l'essence de pétrole, par exemple, puis, par un réducteur au moyen de l'hydrogène naissant en solution alcaline.

Procédé pour le traitement du caoutchouc, de la gutta-percha, et autres matières similaires contenant des fibres ou des tissus d'origine animale ou végétale, par Theilgaard, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 326403. — 17 novembre 1902. — 24 février. — 26 mai 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les déchets de caoutchouc moulus à l'action d'un sel tel que le sulfate de magnésie, le chlorure de zinc, le bisulfite de calcium et à chauffer avec ou sans pression.

Perfectionnements à la fabrication des vernis et des vernis couleurs et à leurs applications, par Stringfellow et Mainetty, rep. par Grimont et Follin. — (Br. 327261. — 12 décembre 1902. — 21 mars. — 18 juin 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger 8 parties en volume de pétrole à 0,790-0,810 de densité à 2 parties en volume de térébenthine après digestion et solution additionnée de 4 parties en volume de résine du commerce ordinaire et sèche ; faire digérer puis ajouter un siccatif quelconque.

CUIRS ET PEAUX. — TANNERIE. — MÉGISSERIE. — CORROIERIE.

Procédé de mégissage des peaux de toute nature, par Masson et Sansonnet, rep. par Thirion. (Br. 317892. — 18 janvier. — 9 juin. — 1er octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les peaux nettoyées à l'action d'un bain de délainage composé de chaux vive ou éteinte et de 10 °/₀ de sulfure de sodium ; puis ensuite à l'action d'un bain de pélanage formé de 50 parties de chaux vive et 40 partie d'eau, puis on écharne, décrasse et rogne et passe au confit et enfin dans un bain fait avec bisulfite de sodium 10 °/₀, hyposulfite 30 et eau 60.

Procédé de conservation du cuir, par Paas et Jacobsen, rep. par Matray. — (Br. 318027. — 24 janvier. — 14 juin. — 4 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de la résine mélangée à de la graisse ou à de l'alcool dans la proportion de 10 parties d'alcool pour 1 partie de résine.

Perfectionnements dans la préparation, la purification et la conservation des extraits tanniques et tinctoriaux, par Peyrusson, rep. par Chassevent. — (Br. 318523. — 8 février. — 27 juin. — 17 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la purification des extraits tanniques et tinctoriaux au moyen des métaux, aluminium, zinc, plomb et surtout étain, soit sous forme d'électrodes avec des courants alternatifs, soit sous forme de pile voltaïque, soit à l'état d'alliage, soit seuls sans le secours d'aucune action électrique ni d'aucune addition de réactif acide ou basique

Procédé pour donner aux peaux le poil lisse, l'aspect d'astrakan, par Lewin, rep. par Lavoix et Mosès. — (Br. 319346. — 6 mars. 19 juillet. — 19 novembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à faire de petits bouquets de poils dont on colle ou agglutine les extrémités au moyen de caoutchouc ou autre, puis à passer ces extrémités à travers la peau, coller sur le côté chair ces extrémités ainsi passées. Alors du côté poil, il se forme de petits bouquets recourbés ayant l'aspect de l'astrakan.

Perfectionnements dans les solutions et compositions adhésives de caséine, par Hatmaker, rep. par Tailfer. — (Br. 321601. — 20 mai. — 15 septembre 1902. — 15 janvier 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à traiter la caséine par de l'hydrate de baryum finement pulvérisé.

Description. — *Exemple* : 20 à 30 parties de baryte hydratée sont dissoutes dans suffisante quantité d'eau et 70 à 80 parties de caséine sèche finement broyée. On obtient ainsi une colle qui devient insoluble en séchant.

Procédé pour la teinture du cuir au moyen de colorants soufrés, par Manufacture lyonnaise de matières colorantes. — (Br 322605. — 28 juin. — 9 octobre 1902. — 9 février 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à teindre le cuir au moyen des colorants soufrés en présence d'un sulfure alcalin et de glucose.

Description. — On fait un bain de teinture avec 50 parties de noir immédiat V extra, 20 parties de sulfure de sodium cristallisé, 30 parties de glucose, 20 d'huile pour rouge turc. Aviver avec du bichromate, de l'alun de chrome, du sulfate de cuivre ou leur mélange.

Emploi du carbure de calcium pour remplacer les moyens ordinaires de reverdissage, d'épilage et de gonflement de peau en tannerie et en mégisserie, ainsi que pour conserver les colles, matières destinées à la fabrication de la gélatine, par Dubray, rep. par Assi. — (Br. 324912. — 2 octobre. — 27 décembre 1902. — 14 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter 1 kilogramme de carbure par hectolitre d'eau, ou bien à se verser des boues résultant de l'attaque du carbure.

Procédé de tannage accéléré, par Roy, rep. par Chassevent. — (Br. 326799. — 28 novembre 1902. — 6 mars. — 6 juin 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre les peaux soit dans un bain préliminaire, soit dans le jus tannant pendant le tannage à l'action de ferro ou de ferricyanure de potassium ou des acides de ces sels mélangés dans un récipient, de telle sorte que l'acide combiné ou libre représente un demi millième et même moins.

Procédé rapide de tannage, par Ackermann, rep. par Picard. — (Br. 327231. — 18 novembre 1902. — 20 mars. — 17 juin 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à exposer d'abord les peaux inondées à la manière ordinaire planées et épilées à l'action de fumier chaud de poule et de pigeon pendant un jour ; puis pendant un jour ou deux à les soumettre à l'action de jus de tannée à la température de 10° C., enfin à celle de bains composés de 30 parties de vallonée, 16 parties de quebracho, 49 parties de myrobalan additionnés de 1,5 p. d'extrait de pin, de 0,5 de formaldéhyde. Le premier bain doit marquer 4° C. ; le 2e, 7° ; le 3e, 10° ; le 4e, 13° ; le 5e. 16° ; le 6e, 20° ; le 7e 24 ; le 8e, 27° ; le 9e, 30° ; le 10e, 33° ; le 11e, 36° ; le 12e 40°. La température du premier bain est de 10° C., celle des autres bains 2 à 3° en plus et le dernier est porté à 40° C. Le réchauffement du bain est obtenu par les moyens ordinaires et par un courant électrique de 50 volts augmentant de 20 à 30 volts par bain de telle sorte que le dernier est de 300 volts.

PAPETERIE

Procédé de fabrication de papier étamé métallisé, par Van den Bosch, rep. par Brandon. — (Br. 320549. — 9 avril. — 19 août. — 13 décembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à appliquer au moyen d'une machine à coucher, sur du papier sulfurisé, une couche d'une pâte composée d'étain sec, 45 kilogrammes ; de pâte à lisser (cire), 11 litres ; colle gélatine (250 grammes gélatine par litre), 12 litres ; laque mordorée (500 grammes de laque par litre), 8 litres ; blanc métallique. 40 kilogrammes ; lait battu, 8 litres.

Perfectionnements apportés aux procédés de préparation des pâtes chimiques pour la fabrication du papier, par Montessus de Ballore, rep. par Armengaud aîné. — (Br. 322921. — 12 juillet. — 21 octobre 1902. — 19 février 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre l'alfa à une température de 18° C. à l'action

d'une bactérie sulfureuse, puis à le soumettre à l'action de la chaux en présence de chlorure de sodium.

Procédé permettant d'extraire la cellulose des bagasses ou pulpes et résidus de la canne à sucre ou autres végétaux pour la fabrication de pâtes à papier-cartons, etc., par Lopez de la Camara et Robledano Egana, rep. par Chassevent. — (Br. 324599. — 18 septembre. — 16 décembre 1902. — 6 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à mélanger à un bain de soude porté à 60° C. et contenant une quantité de cet alcali correspondant à 10 % du poids de la matière à traiter. Laisser 45 minutes si la matière est fraîche, et 1 heure si elle est sèche, puis décolorer par l'acide sulfureux ou l'hypochlorite.

Nouvelle méthode ou procédé perfectionné pour la préparation et l'épuration du papier de rebut et la production de la pâte à papier au moyen de celui-ci, par Société The « Knopf » Patent paper pulp syndicate Ld., rep. par Mostiker. — (Br. 325469. — 16 septembre 1902. — 20 janvier. — 30 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à réduire le papier en pâte, puis à le traiter par un bain de savon, extraire le liquide, puis laver la pulpe qui est propre à être transformée en papier.

Nouveau papier et son procédé de fabrication, par Ferrand, rep. par Lavoix et Mosès. — (Br. 327046. — 3 décembre 1902. — 13 mars. — 12 juin 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de l'écorce du quiaci ou arbre à dentelle du Cambodge, Tonkin et Indo-Chine.

Nouvelle pâte à papier obtenue par le traitement de l'ajonc, par Horteloup, rep. par de Mestral. — (Br. 327136. — 9 décembre 1902. — 17 mars. — 11 juin 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à soumettre l'ajonc à l'action d'une lessive de soude à 3° B. sous pression de 6 kilogrammes à une température de 170° C. pendant 5 à 6 heures, puis à laver avec de l'eau acidulée et enfin à blanchir avec hypochlorite.

MÉTALLURGIE. — ÉLECTROMÉTALLURGIE. — FER ET ACIER

Nouveau procédé de décarburation de la fonte moulée applicable à la vitrification des articles de ménage, par Lagard. — (Br. 317562. — 7 janvier. — 27 mai. — 15 septembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à ajouter au bain de décapage une proportion de 2 % d'une solution à 1/20 d'acide chromique dans l'eau.

Masse universelle pour tremper l'acier, par Kolb, rep. par Nauhardt. — (Br. 317879. — 8 janvier. — 9 juin. — 1er octobre 1902.)

Objet du brevet. — Masse composée de 700 parties de colophane, 100 parties de vitriol bleu, 300 parties de ferrocyanure, 100 parties d'huile de lin.

Procédé de transformation directe en acier dans les fours Martin, de chûtes, riblons de fer ou d'acier sans addition de fonte, par Société dite Gouvy et Cie et Marthelot, rep. par Thirion. — (Br. 317969. — 21 janvier. — 13 juin. — 2 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans la fusion des chutes, riblons de fer ou d'acier sans addition de fonte en introduisant du carbone sous forme de houille, charbon de bois, coke, etc., et des oxydes métalliques (battitures, limaille, rouille, minerai pur), manganèse ou autre.

Perfectionnements à la fabrication de l'acier, par Wilmate et Goddyn, rep. par Frey. — (Br. 318477. — 7 février. — 27 juin. — 17 octobre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant dans l'emploi de vapeur d'eau surchauffée à 1 200° C. et d'un four spécialement affecté à ce procédé.

Procédé pour séparer le soufre du fer ou de l'acier liquide dans les convertisseurs, par Joussoffsky et Strouve, rep. par Thierry. — (Br. 320105. — 1er avril. — 9 août — 2 décembre 1902.)

Objet du brevet. — Procéde consistant à ajouter soit à la garniture du convertisseur, soit dans le métal liquide du sel de cuisine.

Procédé nouveau de traitement du phosphate de chaux en vue de la fabrication du ferrophosphure ou des phosphures des métaux analogues, par Gin, rep. par Klotz. — (Br. 320258. — 2 avril. — 13 août 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à réduire au four électrique du phosphate de chaux par action simultanée du fer, du carbone et de la silice ou du soufre pour éliminer la chaux

Procédé pour desoxyder et carburer l'acier liquide, par Société électrométallurgique française, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 320682. — 25 avril. — 22 août. — 17 décembre 1902.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à introduire du carbone sous forme agglomérée de charbon et de fer ou autre métal nommé carbonite dans l'acier en fusion.

Méthode et appareil pour la fabrication de la fonte du demi-acier, du fer et de l'acier, par Bartos, rep. par Matray. — (Br. 322978. — 2 juillet. — 25 octobre 1902. — 20 février 1904.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à additionner le fer de silicium cristallisé et de soumettre à l'action de l'air sous pression.

Nouveau procédé de fabrication de l'acier par molécularisation graduée, par Domini Miller et Nyer, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 324080. — 27 août. — 2 décembre 1902. — 23 mars 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à modifier la structure moléculaire du métal par graduation

pendant la fusion du fer ou de l'acier doux par addition au bain de métal fondu de 1 à 2 % de silicate de magnésie et en y ajoutant, s'il y a lieu, du flux des opérations précédentes.

Procédé de trempe, par Raison commerciale Bismarckhütte, rep. par Assi. — (Br. 324376. — 12 septembre. — 10 décembre 1902. — 31 mars 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à porter à très haute température des aciers au chrome contenant aussi du magnésium, du silicium, du tungstène, du molybdène et destinés à résister longtemps à l'usure, puis à les laisser refroidir à l'air lentement, si la température est portée au blanc maintenir le métal à cette température pendant 10 minutes, prolonger le chauffage si celle-ci est plus basse.

Procédé de fabrication de fer et d'acier, par Talbot et Gredt, rep. par Blétry. — (Br. 324448. — 15 septembre. — 11 décembre 1902. — 1er avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé s'adaptant au procédé Bessemer acide ou basique et consistant en ce que, dès qu'une charge de métal a été transformée en acier, on en déverse une certaine quantité, de manière à ce que une partie de la charge reste avec les scories et à recharger de nouvelle fonte. Si on a mis 20 tonnes de métal fondu dans le convertisseur, on en peut retirer 10, en laisser 10 avec les scories et recharger de 10 tonnes.

Perfectionnements à la fabrication de l'acier, par Knoth, rep. par Klotz. — (Br. 325052. — 8 octobre 1902. — 5 janvier 1903. — 17 avril 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant essentiellement à réserver une quantité déterminée de métal affiné fondu dans un réservoir quelconque extérieur du four où l'affinage a été fait à recharger de nouveau cette réserve dans le four vide et reposé ou dans un autre four prêt à être chargé, en même temps que le métal brut qui peut être ou ne pas être à l'état de fusion, le métal affiné remplit le même but que les riblons d'acier en diluant les impuretés du métal brut que l'on introduit ensuite pour compléter la charge.

Nouveau produit industriel consistant en un genre d'alliage ou de composé ternaire métallique fondu et affiné, par Société anonyme la Néo-Métallurgie, rep. par Thirion. — (Br. 326140. — 6 novembre 1902. — 13 février 1903. — 16 mai 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant en un alliage de fer, nickel et chrome en proportions variables destiné à être ajouté aux aciers durs, doux, extra-doux ou fers fondus.

Perfectionnements dans la fabrication de l'acier, par Ratis, rep. par Armengaud jeune. — (Br. 326998. — 4 décembre 1902. — 12 mars. — 12 juin 1903.)

Objet du brevet. — Procédé consistant à fondre de la fonte avec un oxyde de fer magnétique obtenu en traitant du fer finement divisé par l'acide sulfurique dilué et à chauffer fortement le sulfate de fer pâteux produit.

Description. — On ajoute 1 à 5 % d'aluminium et 5 % de l'oxyde magnétique de fer obtenu comme il a été indiqué ci-dessus, à la fonte qu'il s'agit de transformer en acier.

PHOTOGRAPHIE

Application des sels de plomb des divers acides thioniques, di, tri, tétra et pentathioniques dans la préparation de virages, fixages combinés, par Société Lumière, rep. par Rabilloud. — (Br. 313685. — 23 août. — 9 décembre 1902).

Objet du brevet. — Procédé consistant à employer les sels de plomb des acides thioniques pour le virage et le fixage photographiques.

Description. — *Exemple* : Solution de pentathionate de plomb, 1 litre; hyposulfite, 250 grammes; alun desséché, 5 grammes.

Procédé pour la fabrication d'émulsions pour papiers au chlorure d'argent pour épreuves photographiques contenant déjà l'or nécessaire au virage, par Luttke, rep. par Nauhardt. — (Br. 314043. — 6 septembre. — 18 décembre 1901).

Objet du brevet. — Emploi de sels d'or exempts de chlore.

Description. — *Exemple* : A) Collodion de celloïdine 4 % 620 centimètres cubes, éther 100, alcool à 96° 30 — B) nitrate d'argent 25 grammes, eau 25 centimètres cubes, alcool 120 centimètres cubes, nitrate d'or et de lithium 1,4 gr., sulfite d'amyle 0,90, sulfate d'amyle et de lithium 1.3 C) chlorure de calcium anhydre 3 ou chlorure de lithium, acide citrique 5, alcool 30 centimètres cubes.

Procédé de préparation de poudres nouvelles pour la production de lumière artificielle, par Société anonyme des produits Bayer, rep. par Thirion. — (Br. 316547. — 16 novembre 1901. — 27 mars 1902).

Objet du brevet. — Emploi d'un mélange de poudre de magnésium ou d'aluminium avec des bioxydes.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. QUESNEVILLE.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE SCIENTIFIQUE ET LITTÉRAIRE, BUSSIÈRE.

Table générale par ordre Alphabétique

DES

BREVETS ANALYSÉS DANS LE *MONITEUR SCIENTIFIQUE*

Pendant l'année 1903 (*)

(*) Abréviations :

A. G. A. F.	:	Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, à Berlin.
B. A. S. F.	:	Badische Anilin und Sodafabrik, à Ludwigshafen.
C. P. C. A.	:	Compagnie parisienne de couleurs d'aniline.
F. F. B.	:	Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer et Cie, à Elberfeld.
F. M. L.	:	Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning, à Hœchst.

C

D

E

F

G

H

I

L

M

MATIÈRES COLORANTES ARTIFICIELLES

Brevets concernant les matières colorantes et leurs applications à la teinture.

Classe I. — *Colorants de triphénylméthane, diphénylméthane, diphénylnaphtylméthane*, etc.

Type général C(—R)(—R)(—R) | OH

Préparation d'un colorant acide bleu vert dérivé du triphénylméthane, par F. M. L., p. 18. — Préparation d'un colorant du triphénylméthane solide aux alcalis, par F F. B., p. 18. — Colorant bleu dérivé du diphénylnaphtylméthane, par Maron, p. 18. — Matières colorantes dérivées du diphényl ou du triphénylméthane, par A. G. A. F., p. 29. — Matière colorante dérivée du triphénylméthane, par Bœhringer et fils, p. 45. — Fabrication d'auramines alcoylées, par C. P. C. A., p. 81. — Matières colorantes vertes, par Société chimique des usines du Rhône, p. 94. — Préparation d'auramines alcoylées, par F. M L, p. 130. — Préparation d'auramines substituées, par F. M. L., p. 139.

Classe II. — *Groupe des phtaléines.*

Préparation de dérivés des rhodamines, par F. M. L., p. 29. — Procédé d'obtention de dérivés des alkylrhodamines, par F. M. L., p. 41. — Matières colorantes de la série des phtaléines, par Sandoz, p 43. — Matières colorantes solides du groupe des phtaléines, par Fabriques baloises, p. 83. — Colorants du groupe de la phtaléine, solides au savon, par Fabriques baloises, p. 130.

Classe III. — *Couleurs azoïques.*

Colorants monoazoïques bruns dérivés de l'acide picramique, par F. M. L., p. 20. — Colorant monoazoïque pouvant servir à la fabrication des laques, par F. M. L, p. 20. — Colorant jaune orangé pouvant servir à la fabrication des laques, par F. M. L., p. 20. — Colorants azoïques bleus dérivés des safranines, par Kalle, p. 20. — Colorants azoïques dérivés de la nitrosométatoluylènediamine, par Cassella, p 21. — Colorants substantifs dérivés des acides dioxytriazolmonosulfoniques, par Œhler, p. 21. — Colorants trisazoïques verts dérivés des nitrométadiamines, par F. M. L., p. 21. — Colorants polyazoïques, par Cassella, p. 21. — Colorants substantifs polyazoïques dérivés des acides p-nitraniline-o-sulfonique ou o-carbonique, par Kalle, p. 21. — Préparation d'un colorant disazoïque secondaire au moyen d'éthers des nitroamidocrésols, par A. G. A. F., p. 22. — Colorants substantifs disazoïques dérivés de l'acide p-p-diamidodiphénylurééedisulfonique, par F. F. B., p. 22. — Colorants substantifs dérivés des acides dioxycarbonylméthylènedinaphtylaminesulfoniques, par F. F. B., p. 22. — Colorants disazoïques directs, par F. F. B., p. 22. — Colorants polyazoïques teignant le coton sans mordants, par Kalle, p 22. — Colorant disazoïque pour laine dérivé de l'$\alpha_1\alpha_3$-naphtylènediamine, par B. A. S. F., p. 22. — Préparation de disasoïques secondaires des dérivés o-amidophénols chlorés, par B. A S F, p. 23. — Préparation d'un disazoïque pour laine dérivé de l'acide o-p-diamidophénol-o-sulfonique, par F. M. L., p. 23. — Préparation de nouveaux produits intermédiaires et de dérivés azoïques, par A. G. A. F., p. 30. — Nouveaux colorants azoïques, par F. F. B, p. 30. — Colorants azoïques pour mordants, par A. G. A. F., p. 31. — Colorants azoïques directs, par Société pour l'industrie chimique, p. 31. — Nouveaux produits intermédiaires et colorants azoïques qui en dérivent, par F. F. B., p. 31. — Matières colorantes directes, par A. G. A. F., p. 31. — Colorant bleu pour coton, par Cassella, p. 32. — Nouvelles matières colorantes azoïques, par Levinstein et Mensching, p. 32. — Nouveaux colorants disazoïques et produits intermédiaires, par B. A. S. F., p. 32. — Perfectionnements dans la préparation de matières colorantes, par B. A. S. F., p. 32. — Nouveaux colorants azoïques et produits intermédiaires, par B. A. S. F., p. 33. — Préparation de disazoïques pour laine et de produits intermédiaires, par F. M. L., p. 33. — Perfectionnements dans la préparation de colorants azoïques, par B. A. S. F, p. 33. — Colorants pour mordant, par F. M. L., p. 33. — Matière colorante disazoïque, par B. A. S. F, p. 41. — Obtention de matières colorantes rouges pour coton, par F. M L., p. 42. — Préparation d'une matière colorante orangée, par F. M. L., p. 42. — Matière colorante azoïque rouge, par B A. S. F., p. 43. — Colorant disazoïque pour laine, par F. M. L., p. 43. — Matière colorante bleue, par Cassella, p. 44 — Matière colorante azoïque brun violet, par B. A. S. F., p. 45. — Imitation de la teinture au campêche, par Cassella, p. 45. — Colorant disazoïque rouge, par B. A. S. F., p. 46. — Nouvelle base susceptible d'être transformée en matières colorantes, par B. A. S. F., p. 46. — Colorant disazoïque, par B. A. S. F., p. 47. — Colorant azoïque, par B. A. S. F., p. 47. — Colorant azoïque, par B. A. S. F., p. 47. — Colorants pour laine, solides, variant du vert au noir vert, par Manufacture lyonnaise, p. 81. — Colorants azoïques susceptibles d'être chromés sur la fibre, par B. A S. F, p 83. — Production de colorants rouges, par B. A. S. F., p. 83. — Production de colorants azoïques et de produits intermédiaires pour la préparation de ces colorants, par A G. A. F., p. 84. — Production de matières colorantes nouvelles, par Durand et Huguenin, p. 84. — Colorants bruns tirant sur mordants, par B. A. S. F., p. 84. — Production de laques orangées au moyen d'un nouveau colorant monoazoïque, par B. A. S. F., p. 85. — Préparation de matières colorantes substantives, par Société pour l'industrie chimique, p. 85. — Colorants monoazoïques pour laine, susceptibles d'être chromés ou cuivrés sur fibre, par B. A S. F., p. 86. — Production de laques rouges à reflets jaunes, par B. A. S. F., p. 87. — Matières colorantes azoïques, par C. P. C. A., p. 89. — Nouveaux colorants et produits intermédiaires pour la préparation de certains colorants, par F. F. B., p. 91. — Colorants polyazoïques, par A. G. A. F., p. 91. — Production de nouveaux acides nitroalphylacidylamidonaphtolsulfonique, etc., et matières colorantes qui en dérivent, par Société pour l'industrie chimique, p. 91. — Colorants teignant directement le coton, par Chemische Fabriken vorm. Weiler Ter Meer, p. 92. — Matières colorantes monoazoïques noires des acides naphtolsulfamidosulfoconjugués, par Geigy, p. 92. — Production d'un colorant insoluble dans l'eau au moyen du m-dinitro-p-diméthoxydiphénylméthane, par B. A. S. F., p. 93 — Matière colorante bleue, par Cassella, p. 94. — Matière colorante azoïque rouge, par A. G. A. F., p. 94. — Préparation d'une matière colorante monoazoïque, par F. M. L., p. 95. — Matière colorante azoïque jaune orange, par F. M. L., p. 95. — Matières colorantes bleues pour laine, par Cassella, p. 95. — Matière colorante disazoïque, par B. A. S. F., p. 95. — Matière colorante azoïque, par B. A. S. F., p. 95. — Matière colorante azoïque rouge, par B. A. S. F., p. 95. — Matière colorante noire polyazoïque, par A. G. A. F., p. 96. — Matières colorantes azoïques jaunes, par F. F. B., p. 96. — Matière colorante pour laine, par F. F. B., p. 96. — Ma-

tières colorantes polyazoïques bleues, par Levinstein Ld., p. 96. — Préparation d'un monoazoïque dérivé de l'acide picramique, par Kalle, p. 130. — Préparation d'un monoazoïque destiné à la fabrication des laques, par B. A. S. F., p. 130. — Colorants azoïques substantifs, par F. F. B., p. 130. — Colorants monoazoïques pour coton, par F. M. L., p. 130. — Colorants azoïques dérivés des guanidines, par F. F. B., p. 131. — Colorants substantifs au moyen de l'acide β amidonaphtolsulfonique, par F. F. B., p. 131. — Colorants disazoïques substantifs dérivés des acides p-p-diamidodiphényluréedisulfoniques, par F. F. B., p. 131. — Préparation d'un disazoïque secondaire, par A. G. A. F., p. 131 — Préparation de monoazoïques pour laine, alkylés, par Cassella, p. 131. — Préparation de monoazoïque pour laine, par A. G. A. F., p. 131. — Colorant monoazoïque rouge spécialement destiné à la fabrication des laques, par B. A. S. F., p. 130 et 131. — Préparation d'un disazoïque secondaire dérivé de l'éther du p-chloracétamidophénol, par A. G. A. F., p. 132. — Dérivés amidoazoïques mixtes, par A. G. A. F., p. 132. — Colorants polyazoïques substantifs, par Kalle, p. 132. — Colorants substantifs trisazoïques, allant du vert au bleu vert, par Kalle, p. 132. — Colorants azoïques directs au moyen des acides β-amidonaphtolsulfoniques, par F. F. B., p. 132. — Préparation de disazoïques primaires pour laine dérivés de l'acide 1,8-amidonaphtol-4-monosulfonique, par A. G. A. F., p. 132. — Préparation de disazoïques bruns pour mordants dérivés de la m-phénylènediamine, par B. A. S. F., p. 133 — Colorants substantifs, par B. A. S. F., p. 133. — Colorants trisazoïques noirs pour coton, par F. M. L., p. 133. — Colorants trisazoïques, par F. F. B., p. 133. — Nouveaux azoïques pour laques, par B. A. S. F., p. 139. — Perfectionnements dans la préparation de colorants, par Cassella, p. 139. — Nouvelles matières colorantes et laques qui en dérivent, par B. A. S. F., p. 139. — Préparation de matières colorantes, par Cassella, p. 139 et 140. — Préparation de monoazoïques pour mordants, par A. G. A. F., p. 140. — Nouveaux colorants azoïques, par F. F. B., p. 140. — Préparation de colorants azoïques et de laques qui en dérivent, par B. A. S. F., p. 140. — Colorants disazoïques, par B. A. S. F., p. 141. — Préparation de colorants azoïques, par B. A. S. F., p. 141. — Préparation de matières colorantes, par Cassella, p. 141. — Préparation de colorants, par Cassella, p. 142. — Préparation de colorants azoïques, par B. A. S. F., p. 142. — Nouveaux colorants pour laine, par Levinstein et Rose, p. 142. — Nouvelles matières colorantes azoïques, par Société pour l'industrie chimique, p. 149. — Matière colorante azoïque rouge, par F. M. L., p. 149. — Matière colorante azoïque noire, par F. F. B., p. 149. — Matière colorante azoïque violette, par Œhler, p. 149. — Matières colorantes substantives rouges et violettes, par Œhler, p. 150. — Matière colorante azoïque noire, par F. F. B., p. 150. — Matières colorantes azoïques noires, par F. M. L. p. 150. — Matières colorantes azoïques, par Fourneaux, p. 150. — Matières colorantes diazoïques bleues, par Œhler, p. 150. — Matière colorante azoïque, par F. F. B., p. 151. — Matière colorante azoïque noire, por F. F. B., p. 151. — Matière colorante azoïque jaune, par F. M. L., p. 151. — Matière colorante azoïque violet bleu, par F. F. B., p. 151. — Nouveaux colorants monoazoïques, par F. F. B., p. 154. — Préparation de solutions diazoïques stables, par Manufacture lyonnaise, p. 154.

Classe IV. — *Groupe anthracénique.*

Préparation de colorants azotés dérivés de la naphtaline, par F. F. B., p. 23. — Préparation de mononitro-alphylidoanthraquinone, par F. F. B., p. 24. — Préparation de dérivés polychlorés des diamidoanthraquinones, par B. A. S. F., p. 24 — Préparation de nitro-amidoanthraquinone, par F. F. B., p. 24. — Préparation de dérivés bromés de l'anthracène, par B. A. S. F., p. 24 — Colorants verts dérivés de l'anthracène, par F. F. B., p. 24. — Colorants de la série de l'anthracène, par B. A. S. F., p. 25. — Colorant dérivé de la dibromo-1-5-diamidoanthraquinone, par B. A. S. F., p. 25. — Préparation d'oxyanthraquinones parahalogénées, par F. F. B., p. 25. — Colorants azotés du groupe de l'anthracène, par F. F. B., p. 25. — Préparation d'acides diamido-anthraquinones sulfoniques halogénés, par B. A. S. F., p. 25 — Colorants bleus dérivés de l'anthracène, par B. A. S. F., p. 25. — Colorants dérivés de l'anthracène, par F. M. L., p. 25. — Colorant bleu vert dérivé de l'anthracène, par B. A. S. F., p. 25. — Préparation de colorants du groupe de l'anthracène, par B. A. S. F., p. 35. — Colorants du groupe de l'anthracène, par F. M. L., p. 35 — Préparation des dérivés de l'anthracène, par F. F. B., p. 36. — Préparation de colorants dérivés de l'anthracène, par B. A. S. F., p. 36. — Colorants dérivés de la méthylanthraquinone, par B. A. S. F., p. 36. — Préparation de matières colorantes de l'anthracène, par B. A. S. F., p. 36. — Nouveaux dérivés de l'anthraquinone, par F. F. B., p. 36. — Colorant sulfoné bleu, par B. A. S. F., p. 41. — Matière colorante, par Lange et Tadensz Emilewicz, p. 44. — Matières colorantes anthraquinoniques bleues, par F. M. L., p. 44. — Matières colorantes anthracéniques, par B. A. S. F, p. 44. — Préparation de polyamidoanthraquinones sulfonées, par F. M. L., p. 45. — Préparation d'acides polyamidoanthraquinonesulfoniques, par F. M. L., p. 45. — Préparation de nouvelles matières colorantes bleues, par C. P. C A., p. 82. — Colorants de la série de l'anthracène, par B A. S. F., p. 85. — Colorants de la série de l'anthracène solubles dans l'eau, par B. A. S. F., p. 87. — Colorants de la série de l'anthracène, par B. A. S. F., p. 88. — Nouveaux dérivés de l'anthraquinone, par F. F. B., p. 88. — Nouveaux produits de la série de l'anthracène, par F. F. B., p. 89. — Colorant bleu de la série de l'anthracène, par B. A. S. F., p. 89. — Nouvelles matières colorantes dérivées de l'anthraquinone, par F. F. B., p. 91. — Matière colorante anthracénique, par B. A. S. F, p. 95. — Colorants violets dérivés de la β-méthylanthraquinone, par B. A. S. F., p. 133. — Colorants dérivés des halogénoxyméthylanthraquinones, par B. A. S. F., p. 133. — Colorant jaune dérivé de l'anthracène, par B. A. S. F., p. 133. — Colorants bleu vert du groupe de l'anthracène, par B. A. S. F., p. 133. — Préparation de 1.4-diamidoanthraquinone, par F F. B., p. 134. — Préparation d'acides tétraamidoanthraquinonesulfoniques, par F. M. L, p. 134. — Colorants bleus substantifs dérivés de l'anthracène, par B. A. S. F., p. 134. — Colorants acides bleus ou verts dérivés de l'anthracène, par B. A. S. F., p. 134. — Dérivés azotés de l'anthracène, par F. F. B., p. 134. — Dérivés α-chlorés ou bromés de l'anthraquinone, par F. F. B., p. 134. — Préparation de colorants anthracéniques solubles dans l'eau, par B. A. S. F., p. 134. — Colorants dérivés de l'anthracène, par B. A. S. F., p. 135. — Préparation de dérivés de l'anthracène, par F. F. B., p. 142. — Préparation de dérivés de l'anthracène, par B. A. S. F., p. 142. — Colorants bleus, par F. M. L., p. 142. — Préparation de dérivés de l'anthraquinone, par F. F. B., p. 143. — Préparation de flavopurpurine, par Iljinsky, p. 143. — Matières colorantes de la série de l'anthracène, par B. A. S. F., p. 143. — Matières colorantes du groupe de l'anthracène, par B. A. S. F., p. 144. — Nouveaux dérivés de l'anthracène, par F. F. B., p. 144. — Préparation de dérivés de l'anthracène, par F. F. B., p. 144. — Matière colorante bleue, par F. M. L., p. 152. — Matières colorantes vertes dérivées de l'anthraquinone, par F. M. L., p. 153. — Ma-

tières colorantes anthracéniques, par F. F. B., p. 153. — Matières colorantes anthracéniques vertes, par B. A. S. F., p. 153. — Fabrication des éthers de l'anthrachrysone dialcoylés et de ses acides nitro et amidosulfoniques ; par C. P. C. A., p. 154. — Nouveaux dérivés contenant de l'azote de la série de l'anthracène, par F. F. B., p. 155. — Matières colorantes dérivées de l'anthraquinone, par F. F. B., p. 155.

Classe V. — *Colorants aziniques (safranines, indulines, etc.)*

Colorants bleus oxaziniques pour mordants, par Friès, p. 20. — Préparation de dérivés des gallocyanines, par Durand et Huguenin, p. 30. — Préparation de nouvelles leuco-gallocyanines, par Durand et Huguenin, p. 30. — Préparation de leucogallocyanines, par Durand et Huguenin, p. 44. — Matières colorantes bleues, par Durand et Huguenin, p. 45. — Matière colorante basique bleue, par Fournaux, p. 152. — Préparation de quelques produits de la série de l'indophénol, par A. G. A. F., p. 155.

Classe VI. — *Colorants thiaziniques et colorants soufrés divers.*

Colorant noir direct, par A. G. A. F., p. 25. — Colorant noir direct, par B. A. S. F., p. 25. — Préparation de colorants sulfurés directs allant du violet au bordeaux au moyen des dérivés hydroxylés des azines, par Cassella, p. 25. — Colorants noirs directs, par A. G. A. F., p. 26. — Colorants sulfurés solides, par Clayton Anilin Co, p. 26. — Colorant sulfuré direct, par Kalle, p. 26. — Colorant vert direct dérivé de la paranitraniline, par B. A. S. F., p. 26. — Colorants sulfurés, par F. M. L., p. 26. — Colorant sulfuré direct, par Geigy, p. 26. — Préparation de colorants sulfurés au moyen de toluylènediamine et d'acide phtalique, par Geigy, p. 26. — Colorants verts substantifs, par Sandoz, p. 26. — Colorant noir sulfuré, par Epstein, p. 26. — Colorants sulfurés directs, par Chemische Fabrik von Heyden, p. 26. — Colorant sulfuré bleu, par Geigy, p. 27. — Colorants sulfonés directs, par Chemische Fabrik von Heyden, p. 27. — Colorants sulfurés noirs directs, par Kœchlin, p. 27. — Colorant noir direct, par Kalle, p. 27. — Colorants sulfurés bleu vert, par Cassella, p. 27. — Colorant noir direct, par A. G. A. F., p. 27. — Colorants bruns sulfurés dérivés des azoïques, par Geigy, p. 27. — Colorants directs solides, par Clayton Anilin Co, p. 27. — Perfectionnements dans la préparation de colorants, par Vidal, p. 36. — Préparation de colorants contenant du soufre, par Meyenberg, Lévy et Clayton Cie, p. 37. — Colorant brun, par B. A. S. F., p. 37. — Nouveaux acides sulfoniques et nouveaux colorants sulfurés, par Geigy, p. 37. — Colorants sulfurés directs, par F. M. L., p. 37. — Préparation de p-monoalkylamido-p-oxydiphénylamine et de colorants qui en dérivent, par Cassella, p. 37 — Colorants sulfurés verts, par Sandoz, p. 37. — Préparation de dialkylamidooxydiphénylamine et de colorants qui en dérivent, par Cassella, p. 38. — Colorants noirs, par B. A. S. F., p. 38. — Préparation de colorants contenant du soufre, par B. A. S. F., p. 38. — Préparation d'un colorant bleu au moyen de p-amido p-oxydiphénylamine, par F. M. L., p. 38. — Préparation de matières colorantes, par Fabrique Weiler-ter-Meer, p. 38. — Préparation d'indophénols sulfurés, par Société pour l'industrie chimique, p. 38. — Procédé pour préparer des colorants sulfurés, par Fabrique Weiler-ter-Meer, p. 39. — Préparation de colorants sulfurés, par Kalle, p. 39. — Colorants directs, par A. G. A. F., p. 39. — Nouveaux colorants sulfurés, par B. A. S. F., p. 39. — Colorants noirs, par B. A. S. F., p. 39. — Préparation d'un noir direct sulfuré, par Levinstein et Mensching, p. 39 — Matière colorante verte sulfurée, par Geigy, p. 41. — Matière colorante noire verdâtre, par Chemische fabrik Brugg, p. 41. — Matière colorante sulfurée bleue, par Cassella, p. 41. — Matière colorante sulfurée, par Kalle, p. 42. — Matière colorante noire sulfurée, par B. A. S. F., p. 42. — Matière colorante sulfurée bleue, par B. A. S. F., p. 43 — Matière colorante violacée brune, par Cassella, p. 43. — Matière colorante sulfurée noire, par Levinstein Lim, p. 43. — Matière colorante sulfurée noire, par Levinstein et Mensching, p. 44. — Matière colorante sulfurée bleue, par F. M. L., p. 45. — Matières colorantes sulfurées brunes, par Sandoz, p. 45. — Préparation d'une matière colorante sulfurée noir bleu, par Schœllkopf, Hartfort et Hanna. — Colorant sulfuré jaune, par Cassella, p. 46. — Matière colorante sulfurée brune, par Cassella, p. 47. — Colorants sulfurés noirs, par F. M. L., p. 48. — Colorants soufrés de nuance brun jaune, par B. A. S. F., p. 81. — Préparation de p-amidotolyl-p oxyphénylamine et de colorants soufrés bleus qui en résultent, par Manufacture Lyonnaise, p. 82. — Production d'un colorant noir pour coton, par B. A. S. F., p. 82. — Préparation de substantifs noirs pour coton, par B. A. S. F., p. 83. — Production de colorants bruns soufrés au moyen de la nitrosotoluylènediamine, par C. P. C. A., p. 83. — Production de l'indophénol correspondant à la p-oxyphényl-p-oxyxylylamine et d'un colorant soufré qui en dérive, par Manufacture Lyonnaise, p. 84. — Préparation d'acides sulfoconjugués des dérivés des p-amido-p-oxydialphylamines et de matières colorantes bleues contenant du soufre, par Geigy, p. 85. — Colorants substantifs noirs, par B. A. S. F., p. 86. — Colorants substantifs, par B. A. S. F., p 87. — Matières colorantes teignant le coton sans mordant, par Chemische Werke, p. 88. — Matières colorantes soufrées vertes, par Kalle, p. 88. — Nouveau dérivé soufré de la m-toluylènediamine et colorants qui en dérivent teignant le coton en jaune, par Manufacture Lyonnaise, p. 89. — Colorants soufrés brun orangé, par Manufacture Lyonnaise, p. 89. — Transformation des indophénols en dérivés soufrés teignant le coton non mordancé en bleu noir et noir, par Société pour l'industrie chimique, p. 89. — Production de dérivés soufrés des indophénols à l'état pur, par Société pour l'Industrie chimique, p 90. — Matières colorantes soufrées brunes, par Kalle, p. 90. — Colorants bleus substantifs, par B. A. S F, p. 93. — Matière colorante sulfurée bleue, par Cassella, p 94. — Matière colorante sulfurée bleue, par Poirrier, p. 94. — Obtention de laques au moyen des couleurs sulfurées, par Fourneaux, p. 95. — Matière colorante sulfurée, par B. A. S. F., p 95. — Matières colorantes sulfurées jaunes, par Geigy, p. 96. — Colorant noir sulfuré direct, par Kœchlin, p. 135. — Préparation de colorants bleus au moyen de p-dialkylamido-p-oxydiphénylamine, par Cassella, p. 136 — Colorants noirs sulfurés, par Cassella, p. 136. — Colorants bruns dérivés de la nitrosométatoluylènediamine, par Cassella, p. 136. — Colorant noir substantif sulfuré, par B. A. S. F, p. 136. — Colorant noir sulfuré, par Kalle, p. 136. — Colorant bleu sulfuré, par Cassella, p. 136. — Colorant bleu dérivé de l'$\alpha_1\alpha_3$-dinitronaphtaline, par B. A. S. F., p. 136. — Colorants substantifs pour coton, par Kalle, p. 136. — Colorants sulfurés verts, par Fabrique Bâloise, p. 136. — Colorant substantif noir dérivé de l'indophénol provenant de la p phénylènediamine et de l'α-naphtol, par Société anonyme de Saint-Denis, p. 136. — Colorants bleus et violets contenant du soufre, par Société anonyme de Saint Denis, p. 135. — Colorants directs sulfurés, par Reisz, p. 137 — Colorant sulfuré jaune brun, par B. A. S. F., p. 137. — Colorant substantif vert au moyen d'un acide sulfonique de la diméthyl-p-amido p-oxydiphénylamine, par Geigy, p. 137. — Colorants substantifs bruns sulfurés, par Ebstein, p. 137.

— Préparation de produits de substitution des colorants sulfurés, par F. F. B., p. 137. — Purification des colorants sulfurés, par Kalle, p. 137. — Matières colorantes sulfurées, par Société de Saint-Denis, p. 137. — Colorants substantifs bruns, par Sandoz, p. 138. — Colorant bleu sulfuré, par Cassella, p. 138. — Colorant noir direct sulfuré, par Sandoz, p. 138. — Préparation de colorants, par Kalle, p. 146. — Colorants noirs pour coton, par Levinstein et Mensching, p. 146. — Colorants sulfurés, par Fabrique Weiler-ter-Meer, p. 146. — Colorants sulfurés directs, par A. G. A. F., p. 146. — Dérivés sulfurés de la dialkylamidooxydiphénylamine et produits intermédiaires, par Cassella, p. 147. — Colorants sulfurés, par B. A. S. F., p. 147. — Colorants sulfurés, par Kalle, p. 147. — Colorants sulfurés bruns, par Kalle, p. 147. — Colorants contenant du soufre, par B. A. S. F., p. 147. — Nouveaux colorants sulfurés, par B A. S. F., p. 147. — Colorants sulfurés, par Geigy, p. 147. — Colorants noirs sulfurés, par Sandoz, p. 147. — Préparation de colorants, par Read Halliday et Sons, p. 148. — Préparation de p-amidotolyl-p-oxydiphénylamine et de colorants qui en dérivent, par Cassella, p. 148. — Nouveaux colorants noirs, par Read-Halliday et Sons, p. 148. — Préparation de colorants sulfurés au moyen de la nitrosotoluylènediamine, par Cassella, p. 148. — Colorants sulfurés, par Cassella, p. 148. — Préparation de colorants sulfurés, par Sandoz, p. 148. — Matière colorante sulfurée bleue, par Cassella, p. 152. — Matière colorante sulfurée brune, par Kalle, p. 152. — Matières colorantes sulfurées bleues, par Société pour l'industrie chimique, p. 152. — Matière colorante sulfurée bleue, par F. M. L., p. 152. — Matière colorante sulfurée vert olive, par Œhler, p. 152. — Matière colorante sulfurée verte, par Schœllkopf, Hartfort et Hanna, p. 153. — Matières colorantes soufrées teignant le coton en vert, par Kalle, p. 153 et 154. — Colorant bleu contenant du soufre, par A. G. A. F., p. 154. — Fabrication de colorants d'hypourates des métadiamines, par Fabrique Weyler-teer-Meer, p. 155.

Classe VII. — *Acridines et dérivés.*

Colorants dérivés de la naphtacridine, par Ullmann, p. 18. — Préparation d'un jaune orangé d'acridine, par A. G. A. F., p 19. — Colorants dérivés de l'acridine au moyen du soufre, par Geigy, p. 19. — Colorants dérivés de l'acridine, par Cassella, p. 19. — Préparation de dérivés alkylés des acridines, par Farbwerke Mühlheim, p. 19. — Colorants de la série de la naphtacridine, par Ullmann, p. 19. — Colorants jaunes dérivés de la naphtacridine, par Ullmann, p. 19 et 20. — Nouveaux colorants du groupe de l'acridine, par Cassella, p. 29. — Colorants jaunes et orangés de la série de l'acridine, par F. M L., p 29. — Colorants dérivés de la série acridique, par F. M. L., p. 46. — Colorant de la série acridique, par B. A. S. F., p. 47. — Colorant de la série acridique, par F. F. B., p. 47. — Fabrication de colorants jaune orange basiques, par Société pour l'industrie chimique, p. 86. — Fabrication de matières colorantes jaunes à jaune orangé de la série de l'acridine, par C. P. C. A., p. 86. — Colorants jaune orangé basiques, par Société pour l'industrie chimique, p. 87. — Colorants jaunes et jaune-orangé à rouge orangé de la série de l'acridine, par C. P. C. A., p. 88. — Colorants de la série de l'acridine, par F. F. B, p. 90. — Production de produits intermédiaires formylés et de matières colorantes qui en dérivent, par Geigy, p. 90. — Colorants de la série de l'acridine, par B. A. S. F., p. 90. — Matières colorantes jaunes de la série de l'acridine, par Cassella, p. 94. — Colorants de la série de l'acridine, par F. M. L., p. 130. — Colorants acridiques, par Société pour l'industrie chimique, p. 130. — Colorants de la série de l'acridine, par Cassella, p. 130.

Classe VIII. — *Colorants du groupe indigotique.*

Préparation des dérivés indoxylés au moyen des glycines aromatiques, par Deutsche Gold und Silberscheide Anstalt, p. 11. — Préparation de diacétylleucoindigo, par Vorlaender et Drescher, p. 23. — Préparation du mono et du dibromindigo, par Rahtjen, p. 23. — Colorant dérivé de l'indigo, par B. A. S. F., p. 23. — Préparation d'indigo, par B. A. S. F., p. 23. — Préparation d'acide indigoacétique et d'indigo, par B. A. S. F., p. 24. — Préparation de colorants dérivés de l'indigo au moyen d'éthers alphylamidomaloniques, par B. A. S. F., p. 24. — Perfectionnements dans la préparation d'indigo, par B. A. S. F., p. 34. — Nouveaux dérivés halogénés et nouveaux dérivés de l'indigo, par B. A. S. F, p. 34. — Préparation d'indoxyle et de ses homologues, par F. M. L., p. 34. — Préparation de dérivés acétylés de l'indigo, par B. A. S. F., p 34. — Préparation d'indigo réduit, par F. M. L., p. 34. — Préparation de dérivés de l'indoxyle en partant des glycocolles aromatiques, par Deutsche Gold und Silberscheide Anstalt, p. 35. — Préparation d'indoxyle et de ses homologues, par F. M. L., p. 35. — Préparation d'indigo dans un état facilitant son transport, par B. A. S. F., p. 35. — Préparation de l'indigo au moyen de l'indol, par B. A. S. F., p. 41. — Production de réserves dans la teinture à l'indigo, par B. A. S. F., p 41. — Préparation de l'indigo, par Geigy, p. 42. — Indigo en pâte, par B. A. S. F., p. 43. — Purification de l'indigo brut, par F. M. L., p. 44. — Préparation d'indigo bromé, par F. M. L., p. 44. — Préparation d'indoxyle, par F. M. L., p. 44. — Traitement de la cuve indigotique, par F. M. L., p. 45. — Dérivé substitué de l'indoxyle, par B. A. S. F., p. 46. — Préparation d'indigo artificiel et de produits intermédiaires, par Chemische Fabrik von Heyden, p. 46. — Préparation de l'indoxyle, par F. M. L, p. 47. — Préparation d'un indigo substitué, par B. A. S. F., p. 47. — Obtention d'acide indigodiacétique, par B. A. S. F, p. 48. — Fabrication de l'indoxyle, par C. P. C. A., p. 81. — Fabrication d'indoxyle en partant de l'acide méthylanthranilique, par C. P. C. A., 81. — Fabrication d'indoxyle et de ses homologues, par C. P. C. A., p. 82. — Production d'indigo sec en morceaux, par B. A. S. F., p. 83. — Réduction de l'indigo, par C. P. C. A, p. 85 — Production de l'indoxyle et de ses dérivés, par B. A. S. F., p. 86. — Fabrication d'un dérivé bromé de l'indigo blanc et de l'indigo, par C. P. C. A., p. 89. — Dérivés bromés de l'indigo, par C. P. C. A., p. 92. — Produits de substitution des matières colorantes du groupe de l'indigo, par C. P. C. A., p. 92. — Préparation de l'indoxyle et de l'indigo, par A. G. A. F., p. 92. — Colorants indigotiques bromés, par B. A. S. F., p. 93. — Obtention de l'indigo pur des plantes indigofères, par Kurz, p. 93. — Procédé pour l'application à la teinture d'un produit obtenu par précipitation à l'aide du tannin d'une dissolution d'indigo quelconque réduit, par Kurz, p. 93. — Préparation des cuves d'indigo, par Playne, p. 95. — Préparation d'indigo et d'indigos substitués, par Chemische Fabrik von Heyden, p. 135. — Purification de l'indigo synthétique, par F. M. L., p. 135. — Préparation d'indigo et de ses homologues au moyen d'hydantoïnes, par F. M. L., p. 135. — Colorants du groupe de l'indigo, par Chemische Fabrik von Heyden, p. 135. — Préparation d'indigo et d'indigos substitués, par Chemische Fabrik von Heyden, p 135. — Préparation de dérivés bromés de l'indigo, par B. A. S. F., p. 135. — Préparation d'indigo au moyen de l'α-thio-isatine, par Geigy, p 135. — Préparation de dérivés indigotiques, par Chemische Fabrik

von Heyden, p. 144. — Procédé pour purifier l'indigo brut par F. M. L., p. 144. — Préparation d'indigo, par B. A. S. F., p. 145. — Préparation d'indoxyle, par Fabriques Bâloises, p. 145. — Préparation d'indoxyle, par F. M. L., p. 145. — Préparation d'indoxyle au moyen d'acides méthylanthraniliques, par F. M. L., p. 145. — Préparation du monobromo et du dibromindigo, par Rahtjen, p. 145. — Réduction de l'indigo, par F. M. L., p. 145. — Préparation d'indoxyle, par B. A. S. F., p. 146. — Production de dérivés halogénés de l'indigo, par B. A. S. F., p. 154. — Préparation des indigos dérivés de la benzine et de la naphtaline et produits intermédiaires, par Dreyfus, p. 155. — Réduction d'indigo, par F. M. L., p. 166. — Matière colorante indigotique halogénée, par B. A. S. F., p. 167. — Indigo bromé, par Rahtjen, p. 167. — Obtention d'indoxyle, par Fabriques Bâloises, p. 167. — Mélange renfermant de l'indigo, par F. M. L., p. 167.

Classe IX. — *Couleurs produites sur fibre.*

Production de colorants sur fibre en traitant les colorants soufrés par les nitrodiazoïques, par Cassella, p. 29. — Production directe sur la fibre de colorants sulfurés, par A. G. A. F., p. 87. — Impressions indélébiles au moyen de couleurs sulfurées sur des tissus de coton, par Weiss, p. 156.

Classe X. — *Colorants divers.*

Colorants basiques, par F. F. B., p. 27. — Préparation de colorants au moyen de bases amidobenzylées aromatiques, par F. F. B., p. 27. — Colorants basiques, par F. F. B., p. 28. — Préparation de colorants au moyen de bases amidobenzylées, par F. M. L., p. 28. — Colorants cétoniques pour mordants dérivés de la 1-8-dioxynaphtaline, par Lange, p. 28. — Préparation de colorants au moyen des bases amidobenzylées, par F. M. L., p. 28. — Nouvelles matières colorantes et produits intermédiaires, par F. F. B., p. 40. — Préparation de nouveaux colorants basiques, par F. F. B., p. 40. — Préparation de colorants rouges, par Ville, p. 40. — Nouvelle couleur au ferrochrome, par Haagen, p. 43. — Matière colorante rouge, par Ville, p. 43. — Préparation d'une nouvelle matière colorante au moyen d'un extrait de bois de teinture, par Lepetit et Tagliani, p. 44. — Colorants orangés à rouges pour mordants, par F. M. L., p. 138. — Colorants pour mordants dérivés des pyrazolones, par F. M. L., p. 138. — Fabrication de laques d'aniline, par Hanappier et Maillard, p. 154.

Classe XI. — *Produits intermédiaires.*

Fabrication de l'o toluène chlorosulfoné, par Fabriques de produits chimiques de Thann et Mulhouse, p. 11. — Préparation de phénylamidocétonitrile, par F. M. L., p. 9. — Obtention de dérivés iodés des acides amidosulfoniques, par Kalle, p. 9. — Préparation de nouveaux dérivés halogénés de la série de l'anthracène, par F. F. B., p. 12. — Production de la 4-nitro-1 : 3-phénylènediamine, par A. G. A. F., p. 16. — Préparation de l'acide picrique, par Gutensohn, p. 17. — Préparation d'un acide dioxycarbonylméthylènedinaphtylaminedisulfonique, par F. F. B., p. 17. — Préparation de combinaisons de l'acide amidooxybenzoïque avec la 1-phényl-2-3-diméthyl-5-pyrazolone ou ses dérivés, par Einhorn, p. 17. — Préparation de l'acide picrique, par Wenghöffer, p. 17. — Préparation d'o-p-dinitrostilbène et de ses dérivés, par F. F. B., p. 17. — Transformation des produits de la chloruration de l'o-nitrotoluène, en alcools o-chloro et o-nitrobenzylique, par Chemische Fabrik Griesheim Elektron, p. 18. — Réduction des dérivés nitrés aromatiques, par Bœhringer et fils, p. 18. — Préparation des éthers de l'acide ω-cyanométhylanthranilique, par B. A. S. F., p. 18. — Préparation d'un acide dioxydinaphtylènediamidodisulfonique, par F. F. B., p. 18. — Produit de condensation de la dinitronaphtaline $\alpha_1\alpha_4$ soluble dans les alcalis, par F. M. L., p. 23. — Perfectionnements dans l'oxydation des amines aromatiques, par Vidal, p. 40. — Obtention d'aldéhydes et d'acides aromatiques, par B. A. S. F., p. 42. — Chloroanisidine, par B. A. S. F., p. 43. — Réduction électrolytique de dérivés nitrés ou autres, par Bœhringer et fils, p. 48. — Réduction de dérivés azoïques, par Bœhringer et fils, p. 48. — Réduction de dérivés nitrés, par Bœhringer et fils, p. 48. — Préparation du phénylamidoacétonitrile et de ses homologues, par C. P. C. A., p. 49. — Nouveaux dérivés de l'anthraquinone contenant de l'azote, par F. F. B., p. 50. — Nouveaux dérivés de l'anthraquinone, par F. F. B., p. 51. — Dérivés métalliques nitrosés des phénols, crésols et naphtols, par Vidal, p. 51. — Dérivés dinitrés et trinitrés des phénols, crésols et naphtols, par Vidal, p. 51. — Préparation de l'acide formylméthylanthranilique, par F. M. L., p. 79. — Fabrication de l'acide formylméthylanthranilique, par C. P. C. A., p. 82. — Fabrication de l'acide anthranilique, par C. P. C. A., p. 83. — Procédé pour substituer un radical aromatique dans les amines grasses, par B. A. S. F., p. 85. — Fabrication industrielle de l'hématéine par oxydation directe de l'hématoxyline, par Jacquemin, p. 87. — Préparation de l'acide monoformyl $\alpha_1\alpha_2$-naphtylènediamine-$\beta_3\beta_4$-monosulfonique, par Gaès, p. 87. — Production de l'indol et de ses dérivés, par B. A. S. F., p. 92. — Production du β-naphtol et de ses dérivés au moyen de β-naphtylamine et de ses dérivés par B. A. S. F., p. 103. — Obtention d'éthers neutres de l'acide nitrosophénylglycine-o-carbonique, par Chemische Fabrik von Heyden, p. 104. — Production de phénylglycine et de ses homologues, par F. M. L., p. 104. — Production d'éthers neutres de l'acide acétylphénylglycineorthocarbonique, par F. F. B., p. 105. — Obtention d'éthers acides de l'acide phénylglycine-o-carbonique, par B. A. S. F., p. 105. — Production de nouveaux dérivés de l'anthraquinone, par F. F. B., p. 121. — Préparation de dérivés du groupe du naphtacène et de produits intermédiaires, par F. F. B., p. 123. — Fabrication d'acide phénylglycine-o-carbonique, par C. P. C. A., p. 127. — Préparation d'acide dimétaamido-p-chlorobenzylsulfonique, par B. A. S. F., p. 129. — Préparation d'acide phtalylhydroxamique libre, par F. M. L., p. 129. — Préparation de tétralkyldiamidobenzydrols, par Escherich et Mœst, p. 129. — Préparation d'acide 5-amidoacétylanthranilique, par Pertsch, p. 129. — Préparation de l'acide α_1-nitro-α_2-naphtylamine-α_4-sulfonique, par F. F. B., p. 129. — Préparation d'acide anthranilique, par F. M. L., p. 129. — Procédé pour remplacer un ou deux groupes sulfoniques de l'acide anthraquinone-2.6-sulfo par des groupes amidés, par F. F. B., p. 134. — Préparation de nouveaux acides nitroalphylacidylamidonaphtolsulfoniques, par Société pour l'industrie chimique, p. 138. — Préparation de monoformyl $\alpha_1\alpha_2$-naphtylènediamines β_3 ou β_4-sulfoniques, par Gœss, p. 139. — Production de p alphylamido p-oxydiphénylamine, par Manufacture Lyonnaise, p. 153. — Procédé pour isoler et utiliser la méthylcétone o-nitro-β-phényllactique, par Kalle, p. 154.

Classe XII.— *Nouveaux procédés de teinture, impression, etc.*

Procédés pour orner les tissus, par Roussel, p. 9. — Emploi de savons de sulfoléates gélatineux dans la teinture et l'impression au moyen de matières colorantes à mordants, par Stockhausen, p. 9. — Procédé pour fixer les matières colorantes sur les fibres végétales au moyen de composés d'aldéhydes et de bases organiques, par Tedesco, p. 10. — Procédé pour produire du noir d'aniline sur laine, par Dr Bethman, p. 10. — Procédé pour teindre en couleurs sulfurées caractérisé par l'emploi de sulfhydrates, par F. F. B., p. 10. — Obtention de teintes noires solides au moyen de colorants sulfurés, par Cassella, p. 28. — Perfectionnements dans l'impression au moyen de l'indigo, par Kalle, p. 28. — Production d'enlevages sur les couleurs diamines, par Herzberg, p. 29. — Production de nuances bleues solides sur laine, par A. G. A. F., p. 29. — Procédé de teinture au moyen des couleurs sulfurées, par Cassella, p. 43. — Appareil pour l'oxydation des matières colorantes sur fibre, par Dubois, p. 44. — Procédé de teinture, par Lurati, p. 48 — Mordançage des fibres animales, par Amand, p. 48. — Traitement des étoffes teintes ou imprimées avec des couleurs sulfurées, par Hebden, p. 48. — Procédé pour donner aux tissus mi-soie par la teinture l'aspect et le toucher des tissus teints en écheveaux, par Müller, p. 55. — Production de noir ne virant pas au vert et obtenu par oxydation ou par vaporisation, par C. P. C. A., p. 55. — Nouvel apprêt pour étoffes destinées à la fabrication des fleurs et feuillages, par Rochet et Giraudeau, p. 55. — Procédé d'enlevages blancs et colorés sur les fibres teintes au rouge de p-nitraniline ou autres colorants analogues, par The Clayton Aniline Co, p. 55. — Réserve sous indigo avec blanchiment du fond réservé, par B. A. S. F., p. 55. — Production de dessins blancs ou colorés sur tissus de coton teints aux colorants dits soufrés, par F. F. B., p. 55 — Teinture des tissus mélangés de fibres animales et végétales au moyen de colorants soufrés, par Manufacture Lyonnaise, p. 56. — Matières textiles imprimées avec véhicules parfaitement résistants de pigments dans la couche d'impression, par Englische Wollenwaaren Manufaktur, p. 56. — Impression d'indigo, par Société des Usines du Rhône, p. 56. — Décoration des tissus basée sur un épaillage chimique partiel par impression, par Roussel, p. 56. — Procédé de décoration des étoffes, par Jacquemin, p. 55. — Procédé de teinture au moyen des couleurs contenant du soufre, par Chemische Fabrik v. Weiler ter Meer, p. 56. — Procédé d'impression à l'aide des colorants soufrés, par F. F. B., p. 56. — Nouveau procédé de réserve sur les tissus teints aux colorants soufrés, par F. F. B., p. 56. — Application des hydrosulfites à la production de réserves blanches ou colorées sur tissus soie, mi-soie et coton, par B. A. S. F., p. 57. — Procédé de teinture, par F. F. B., p. 96. — Procédé pour augmenter la solidité des teintures d'indigo sur les fibres végétales, par B. A. S. F., p. 96. — Procédé de teinture de fibres de laine au moyen de colorants azoïques dérivés du paracrésol et des acides naphtylamines sulfoniques, par Piek Lange et Co, p. 108. — Enlevage au moyen d'hydrosulfite, par B. A. S. F., p. 108 et 109. — Procédé de teinture au moyen de matières colorantes dérivant de l'alizarine avec emploi de mordants métalliques à l'état de formiates, par F. M. L., p. 109. — Procédé pour augmenter la solidité des fibres végétales teintes aux colorants soufrés, par A. G. A. F., p. 109. — Production d'un noir d'oxydation ou de vaporisation inverdissable, par F. M. L., p. 109. — Teinture de fibres végétales au moyen de colorants d'alizarine et de sulfite de plomb, par F. M. L., p. 109. — Impression de fibres végétales au moyen de colorants bleus obtenus suivant les brevets 129845 et 129848, par B. A. S. F., p. 109. — Enlevages sur fibres textiles teintes, par Knecht et Spence et fils, p. 109. — Procédé pour obtenir des noirs pour laines solides, par F. F. B, p. 140. — Préparation de cuve à indigo, par Whateley Playne et Macdonald, p. 149. — Procédé de teinture et d'impression en noir d'aniline, par Cleff, p. 152. — Production de doubles teintes sur des tissus composés de coton et de soie au moyen de colorants soufrés, par Manufacture Lyonnaise, p. 158. — Procédé d'impression au moyen de colorants contenant du soufre, par Fabrique Weiler ter Meer, p. 158. — Développement des teintures obtenues à l'aide de colorants sulfurés, par A. G. A. F., p. 158. — Procédé pour augmenter la résistance des teintures d'indigo sur fibre végétale, par B. A. S. F., p. 158. — Perfectionnements apportés à la préparation de substances pour la teinture au bain d'indigo, par Playne et Mac Donald, p. 156. — Perfectionnements apportés à la préparation de bains d'indigo employés en teinture, par Playne et Mac Donald, p. 156. — Procédé pour produire des dessins sur des étoffes de laine dont la surface est formée totalement ou en partie de fibres végétales, par Jegler, p. 156. — Procédé servant à diminuer l'affinité des fibres animales pour la teinture, par B. A. S. F., p. 157. — Impression sur fibres végétales des colorants contenus dans le brevet 309503, par B. A. S F., p. 156. — Procédé d'impression des colorants sulfurés, par Fabrique de produits chimiques de Thann et Mulhouse, p. 157. — Procédés pour empêcher la production et effectuer l'enlevage de couleurs dans les produits textiles, par Knecht, p. 157. — Production de solutions acides de leucoindigo, par B. A. S. F., p. 157. — Production de cuves à l'hydrosulfite, par B. A. S. F., p. 157. — Procédé pour la teinture du cuir au moyen de colorants soufrés, par Manufacture Lyonnaise, p. 194.

Matières réfractaires. — Produit réfractaire, par The Acheson Chemical C°, p. 99. — Traitement des briques réfractaires, par Zuckoschwerdt, p. 161. — Matériaux réfractaires, par British Uralite C°, p. 183. — Production de briques réfractaires, par Engels, p. 184. — Briques ou matériaux réfractaires, par Tone, p. 184.

Mégissage. — Mégissage des peaux de toute nature, par Masson et Sansonnet, p. 193.

Menthol. — Dérivé du menthol, par Wedekind, p. 4.

Mercérisation. — Mercérisation des tissus sous pression roulante, par Bernhard, p. 9. — Procédé pour augmenter le lustre des fils de coton, par Schütze, p. 9. — Mercérisation unilatérale à froid, par Schœffler, p. 109.

Métaux alcalins. — Production de métaux alcalins, par Chemische Fabrik Griesheim Elektron, p. 174.

Métaux précieux. — Extraction de l'or et de l'argent par amalgamage, par The International Métal Extraction C°, p. 66. — Extraction de l'or, de l'argent, du plomb, etc., des minerais sulfurés, par Clancy et Marshland, p. 67. — Extraction des métaux précieux, par Hilt et Lane, p. 69. — Procédé au cyanure pour le traitement des minerais d'or, d'argent, etc., par Officer, p. 69. — Traitement des minerais aurifères et argentifères, par Trivick, p 19. — Traitement des minerais renfermant des métaux précieux, par Martino, p. 97. — Extraction des métaux précieux de leur minerai, par Stuart, p. 97. — Séparation des métaux précieux de leur matte, par Carpenter, p. 98. — Traitement des minerais siliceux renfermant des métaux précieux, par Carpenter et Berry, p. 98. — Extraction de l'or et de l'argent des minerais, par R. et A. Kemper, p. 98. — Séparation des métaux précieux de leurs solutions, par Schuch, p. 98. — Extraction des métaux précieux, par Marino, p. 118. — Traitement des minerais réfractaires renfermant des métaux précieux, par Downs, p. 173. — Précipitation des métaux précieux de leur solution dans les cyanures, par Bahn, p. 174. — Extraction de l'or et de l'argent des boues qu'on ne

Q

R

S

T

V

Table Alphabétique des noms d'Auteurs de Brevets(*)

(*) Les numéros inclus entre parenthèses désignent les brevets étrangers.

D

E

I

J

K

L

N

O

P

R

U

V

W

Table des Rubriques sous lesquelles sont classés les Brevets

JANVIER 1903

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO DE DÉCEMBRE 1902
DE LA
MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO DE JANVIER 1903
DU
MERCURE SCIENTIFIQUE

ALCOOL DU MIDI

CONTRE ALCOOL DU NORD

LE BLÉ NÉCESSAIRE

Par **Le Faucheux**

La vigne est une des grandes richesses de la France ; autrefois, dans certaines parties, elle produisait presque sans travail.

Dans les régions les plus favorisées, à grosse production, les années de grande abondance, ou lorsque la température ayant été peu favorable, les vins ne se conservaient pas, on se débarrassait par le brûlage du trop-plein ne pouvant aller à la consommation. — Le Midi seul produisait les alcools célèbres de Montpellier et dont les prix variaient d'une année à l'autre, suivant la qualité et la quantité de la récolte.

L'oïdium d'abord, puis les autres maladies de la vigne ayant arrêté la production de nos vignobles, il a fallu, pour parer à la pénurie des eaux-de vie, trouver de nouveaux moyens de production et de là est née la fabrication des alcools industriels, devenue une des richesses du Nord de la France.

Aujourd'hui, le Midi a reconstitué ses vignes. Mais les dépenses ont été énormes et il faut lutter sans cesse, lutter toujours contre l'ennemi, c'est la submersion, ce sont les soufrages, sulfatages, etc., qu'il faut faire sans relâche ; la vigne produit, mais avec combien de dépenses et de frais dont on n'avait pas à tenir compte autrefois et il faut rémunérer l'énorme capital immobilisé pour la reconstitution.

L'on est revenu à peu près à l'ancienne production.

Mais, d'un côté, la pénurie des vins a amené de l'étranger des vins forts, vinés, auxquels le consommateur et le commerce ont pris goût et qu'ils trouvent avantageux, ce qui fait délaisser les petits vins de plaine produits dans les terres à submersion.

D'un autre côté, le Nord est arrivé à produire des alcools si bon marché, qu'il rend à tout jamais le brûlage des vins du Midi impossible à réaliser avec bénéfice.

Cet emploi du trop-plein de la production des vins dans les années trop abondantes est donc fermé, le Nord ayant pris la place et ne paraissant pas disposé à la céder, — sa culture, sa production de bétail et d'engrais y trouvent des avantages considérables.

Il est donc résulté de cette situation la mévente des vins, les récoltes restent dans les celliers ; on appelle même une année désastreuse, à production nulle, qui seule permettrait de hausser les prix et d'écouler les stocks et l'on se tourne vers les pouvoirs publics en les priant d'intervenir et de permettre la distillation des vins en favorisant ses alcools de droits spéciaux et en réservant aux alcools d'industrie les emplois de l'éclairage, du chauffage, etc.

On prétend que ceux-ci sont nocifs, qu'ils renferment des éthers et des alcools supérieurs nuisibles ; ceci n'est plus vrai avec la rectification comme on sait la faire depuis longtemps.

Nous reconnaissons que les vins français sont, en général, soignés dans leurs fermentations et donnent de bonnes eaux-de-vie ; mais nous avons distillé des quantités considérables de vins d'Espagne et à la rectification nous en retirions des éthers et de l'alcool amylique en très fortes quantités, bien plus qu'avec les produits de la betterave ; nous y avons même rencontré des choses bizarres.

Ainsi, nous avons eu des flegmes de vins sentant fortement le fumier de porcs, d'autres le tabac ! — En remontant à la source, nous avons vu que les vignes d'où provenaient ces vins avaient été fumées avec des fumiers de porcs, des résidus de manufactures de tabac.

La vigne est des plus sensibles à toutes les odeurs, elle les absorbe avec une facilité étonnante et les transmet au raisin, au vin, même à l'eau-de-vie retirée ; à la rectification seule, tout disparaît.

Le bouquet, l'arome, qui constituent toutes les variétés de nos vins, proviennent surtout du terroir et grâce à la facilité d'absorption des parfums par la vigne, on arrivera peut-être un jour à faire plus facilement des vins de haut bouquet, en mettant au pied de chaque cep, non pas des parfums qui coûteraient trop cher, mais des substances susceptibles d'en produire un dégagement, ou des racines diverses, iris ou autres, plutôt qu'en cultivant des levures de hauts crus.

Dans des vignobles voisins, la qualité des vins diffère notablement et cependant les cépages sont les mêmes et les levures naturelles des raisins doivent être les mêmes ; il ne peut donc y avoir que des différences de terrains et d'exposition pour produire des qualités souvent très diverses.

Les vins d'Espagne, que nous avons reçus si longtemps, étaient des vins de 8 à 9° au plus, vinés à 14 ou 15° avec de l'alcool allemand ; on ne pouvait y introduire les produits de la distillation directe des vins, car ces phlegmes donnaient aux vins vinés un goût de chaudière, de cuivre, très désagréable. L'alcool rectifié, seul, permet de faire du vinage sans mauvais goût.

Sans s'adresser aux pouvoirs publics, les viticulteurs ont dans les mains bien des moyens d'améliorer leur situation. Les vins faibles ne se vendent pas, ils se conservent peu, mais il est possible d'en faire des vins forts.

Nous avons dit déjà avoir fait des expériences très concluantes : Avec des raisins donnant des vins à 7 ou 8°, rapprochant simplement une partie du moût et le faisant fermenter avec le moût naturel et sans plâtrage, dans un pays où on plâtre à outrance, prétendant qu'il n'y a que ce moyen pour obtenir des vins clairs, nous avons obtenu des vins très clairs, à 15°, se conservant admirablement et très chargés en couleur, en extrait sec et d'un excellent arome.

Une installation de ce genre ne peut guère être faite que dans les gros vignobles, car cette concentration doit être très rapide et suivre la cueillette du raisin, elle comporte une dépense assez importante qui ne servirait qu'à une petite époque de l'année.

Mais il est d'autres moyens plus faciles à employer.

On sait que le vin de Tokay se fait en tordant les pédoncules de la grappe et laissant le raisin achever de se mûrir très lentement ou plutôt de se concentrer sur le cep ; ceci est coûteux, car beaucoup de grains pourrissent et il faut trier avec grand soin les raisins à la récolte, si on veut avoir un vin excellent.

On peut employer le même principe, en faisant passer très rapidement le raisin, dès sa récolte, dans un séchoir à vent forcé qui, en quelques heures, diminuera notablement la proportion d'eau du raisin dès sa récolte et diminuera notablement la proportion d'eau du moût et enrichira le moût autant que l'on voudra.

Il ne s'agit pas ici de faire des raisins secs, bien entendu, mais d'enlever assez d'eau pour, avec des raisins donnant naturellement des moûts peu concentrés, produire des vins à 12 ou 13° alcooliques.

On réduirait ainsi notablement les quantités à jeter dans la circulation, et au lieu de vins à consommer sur place, ne se conservant pas et dont l'abondance finit par créer une valeur sans valeur, on arriverait à pouvoir envoyer au loin des vins à fort degré, se conservant bien, se vendant facilement à des prix élevés, car ils seraient fort goûtés des consommateurs.

L'équilibre serait donc rétabli, les années de grosse production.

On peut faire à peu de frais des séchoirs de ce genre, il peut y en avoir de tous les prix, pour les petits comme pour les grands producteurs, et un autre avantage est de pouvoir, à l'occasion, faire des raisins secs.

Pourquoi laisser à la Grèce et à l'Espagne, le privilège de ces fabrications, tandis que nos viticulteurs conservent leurs récoltes dans leurs celliers. L'Algérie et la Tunisie devraient porter là leurs efforts.

La consommation des raisins secs est grande, il y a des débouchés importants. En Espagne, le pays grand producteur, les moyens de séchage sont primitifs, mais des plus ingénieux.

On ne saurait croire ce qu'ils emploient comme moyen de séchage : le lit des rivières.

On y trouve de gros graviers ou de beaux cailloux qui s'échauffent au soleil et sèchent rapidement les raisins placés dessus ; c'est la partie du pays où il y a le moins de poussière et puis là, on est bien tranquille, on est sûr au moins de ne jamais avoir d'eau.

A Malaga, où l'on produit les beaux raisins de table, et où cette fabrication est soignée, on sèche au soleil dans des paniers à alfa, sans trempage préliminaire dans la soude caustique, mais la main d'œuvre est considérable, il faut retourner très souvent et rentrer tous les soirs, etc.

Et puis, bien qu'il ne pleuve jamais sérieusement, le séchage se fait à une saison où le temps devient incertain, où il voudrait bien pleuvoir, il tombe quelquefois une légère pluie de quelques minutes et il suffit de quelques gouttes mal attachées pour gâter complètement une récolte et au lieu de 50 à 60 francs les 100 kilogrammes, la faire tomber à une valeur de 5 à 15 francs, suivant le nombre de gouttes qu'elle aura reçues.

Si l'on veut chercher d'autres applications du raisin, il est facile d'en trouver.

Dans le raisin, aucune transformation préliminaire à faire, rien n'est à retirer, tout est sain, les sels comme le reste ; le jus évaporé simplement donne un sirop d'un goût exquis, parfumé ; tout au plus un peu de clarification est nécessaire si l'on veut avoir des produits limpides et flattant l'œil.

Que l'on se mette à fabriquer ces sirops de vrai sucre de raisin, les débouchés ne manqueront pas.

Les brasseurs qui, comme ceux d'Angleterre, emploient le glucose commercial et empoisonnent d'un seul coup 1500 personnes avec l'arsenic qu'il contient, seraient, je crois, très aises d'avoir des sirops de vrai sucre de raisin, contenant tous les parfums et les sels de la vigne.

Ce serait une révolution dans la fabrication de la bière et réaliserait l'alliance du Nord et du Midi. Dis-moi ce que tu bois, je te dirai qui tu es, est toujours vrai.

La meilleure preuve que les populations privées de la vigne ont besoin des produits du vin, c'est qu'on voit les Américains, les Anglais, les Australiens, venir chercher nos crèmes de tartre pour faire de la panification ; on mélange la crème de tartre à la pâte, on y met l'équivalent en bicarbonate de soude, le dégagement d'acide carbonique fait lever et on a, comme résultat, du tartrate neutre de potasse et de soude, soit le sel de Seignette, purgatif sain, léger, agréable, qui rafraîchit ces tempéraments.

C'est le besoin de la cure aux raisins qui se fait sentir ; on la fait comme on peut.

Il est certain que le sucre de raisin bien fabriqué aurait rapidement conquis de vastes débouchés.

De l'emploi de tous ces moyens que nous indiquons, résulterait pour la culture de la vigne une amélioration notable qui lui permettrait, ayant plusieurs débouchés différents devant elle, de se porter sur l'un ou sur l'autre, suivant la production de l'année, et de régulariser les cours du vin de façon à avoir des prix toujours rémunérateurs.

Faire de l'alcool avec les vins en excès, ne payera jamais les frais à cause du bas prix auquel on peut produire les alcools industriels.

Baisser les droits sur l'alcool provenant des vins, pour en favoriser la consommation, serait vouloir développer l'alcoolisme, plaie qui nous ronge déjà trop.

Interdire aux alcools industriels la consommation, ne pourrait se faire qu'à la condition de leur créer des débouchés spéciaux et énormes à bref délai. Il y a de l'avenir dans le chauffage, l'éclairage, les moteurs, etc., mais pour absorber toute la production des usines françaises, il faudra bien du temps avant que ces emplois aient pris le développement nécessaire.

Il y aurait bien de grandes applications à faire en

employant l'alcool à la fabrication de beaucoup de produits industriels et spécialement des produits chimiques.

Employer les produits dérivés de l'agriculture et des industries agricoles pour préparer une foule de matières tirées aujourd'hui de l industrie pure, est un grand problème et qui est de nature à séduire bien des chercheurs.

La terre deviendra bientôt trop petite à l'homme, « le développement des communications, de l'aisance, la soif du bien-être, font que l'homme devient de plus en plus difficile pour sa nourriture et veut une nourriture de choix ». Le pain noir disparaît de plus en plus de l'alimentation, même en Russie. Manger du pain, et du bon pain, devient une nécessité.

Or, l'étendue des terres pouvant produire du blé est limitée sur la surface terrestre. Toutes les latitudes ne conviennent pas à cette culture et l'on ne peut en produire tous les ans dans le même terrain.

Nous nous sommes trouvé dans les pays où l'on mange du manioc, les voyageurs nous ont tellement vanté cet aliment, parlé de son goût excellent, que l'on se demande souvent comment on peut encore manger du pain quand on pourrait manger du manioc.

Nous nous faisions donc une fête de pouvoir enfin goûter cet aliment jugé exquis par quelques-uns. Mais, quand nous nous sommes trouvé en présence d'indigènes faisant des boulettes de farine et se les mettant dans la bouche, et que nous avons voulu faire comme eux, nous avons jugé qu'une bonne miche de pain était encore préférable.

Or, il y a 14 millions d'êtres humains qui mangent du manioc ; s'ils se mettaient à aimer le pain, cela ferait un notable vide chez les producteurs de blé.

De même, nous avons été civiliser les jaunes à coups de canon ; mais si on allait leur donner le goût du pain, si ces populations qui fourmillent, qui ne vivent que de riz et y puisent les éléments de leur dégénérescence, se mettaient à aimer le pain et à en vouloir, que deviendrions-nous ? Où seraient les terres à blé pouvant fournir seulement une partie de cette consommation.

Dans un nombre d'années relativement restreint, la culture du blé primera non seulement toutes les autres, mais sera le centre autour duquel viendront converger toutes les branches de l'activité humaine. Et toutes les industries qui pourront s'y rattacher d'une manière plus ou moins détournée, seront les plus prospères et celles qui présenteront le plus de vitalité.

Or, l'utilisation industrielle de l'alcool est liée d'une manière absolue au développement de la culture du blé et l'on ne saurait trop encourager les chercheurs dans cette voie pleine d'avenir.

Par l'utilisation intelligente des résidus de la fabrication de l'alcool, nous pouvons créer des terres à blé et nous avons déjà développé cette idée à diverses reprises.

Faucheux,
Ingénieur des Arts et Manufactures.

LES DIFFÉRENTS

SYSTÈMES DE FOURS A BASSIN

EMPLOYÉS EN VERRERIE

(*Sprechsaal*, 1901, 1251).

On distingue d'après W. Schipman-Rinteln quatre systèmes différents :

1° Le four Siemens ancien modèle ;

2° Le four Siemens nouveau modèle avec flamme se développant librement ;

3° Le four Lürmann ;

4° Le four Nehse-Dralle.

Les autres appareils dont on trouve l'indication ne sont que des variantes des types que nous venons d'énoncer plus haut.

L'appareil Siemens est appelé à récupérateur, tandis que les appareils de Lürmann ou de Nehse Dralle sont désignés sous le nom de fours à régénérateurs. Les fours à bassin de Siémens travaillent avec une flamme dont la direction est changée alternativement alors que dans les autres systèmes la flamme marche toujours dans le même sens. Les autres appareils, auxquels nous avons fait allusion et dont nous n'avons pas cité les auteurs, se rattachent à ce dernier système.

Le four de Siémens sous son ancienne forme est un des plus répandus dans la verrerie parce que sa construction est simple et que sa conduite est relativement facile.

Un chauffeur qui a manœuvré dans une forge un four Siemens-Martin peut conduire sans autre apprentissage un four à bassin de Siemens. Une fois le mélange composé par un verrier expérimenté et introduit dans le four, la conduite de l'appareil se fait sans difficulté et le service s'effectue très régulièrement.

Une fois en service, les régénérateurs sont nettoyés toutes les six semaines. Il est bon à la fin de l'année de réparer les chambres et de poser des briques neuves là où il en est besoin. Pendant la remise en état annuelle on répare la bordure et le bassin. Cette opération nécessite une interruption de travail de cinq à six jours. Le côté désagréable de ces fours est que l'on ne peut, dans cette réparation annuelle, remettre en état les côtés dans lesquels sont disposés les brûleurs. On se contente d'appliquer de l'argile réfractaire aussi bien que l'on peut pour remédier à l'usure, mais après 3 ou 4 années de service, il faut démolir le bassin. Au bout de ce laps de temps, malgré l'entretient annuel, le four a travaillé suffisamment pour qu'un nettoyage à fond et une réparation complète soient indispensables. Ce gros travail dure de 6 à 8 semaines et coûte 12 500 à 15 000 francs. Cette dépense ne comprend pas la réparation annuelle que l'on peut évaluer à 6 000–7 500 francs.

La consommation de charbon varie de 1,3 à 1,5 kil. par kilogramme de verre. Ce genre de four contient environ 50 mètres cubes de verre. On donne à ces appareils une longueur sensiblement égale à la largeur. Ces fours ont la forme d'un rectangle terminé à une extrémité par une ellipse. C'est à cette dernière place que s'effectue le travail du verre.

On est d'avis généralement que le verre est d'autant meilleur qu'il a parcouru un plus long chemin, depuis le trou de charge jusqu'aux ouvraux. Cette raison doit faire préférer le modèle de Siemens avec développement de flamme.

Ce dernier système est encore peu répandu quoique sa construction soit simple. Au début de l'invention on avait commis la grosse faute de donner au bassin une longueur trop faible. On avait trop copié le nouvel appareil sur l'ancien, de sorte que les flammes, trop intenses en arrivant sur les ouvraux, incommodaient les ouvriers. La fusion s'opérait mal, le verre arrivait trop chaud vers les ouvreaux, après une mauvaise chauffe. On obtenait un verre bulleux.

Après bien des essais on se décida à allonger le bassin et à lui donner jusqu'à 10 mètres de longueur pour une largeur de 5 à 5,50 mètres, alors que dans l'ancien système on avait une largeur relativement plus considérable.

Ce dispositif du four de Siemens présente des avantages, il économise de la largeur, permet grâce à sa disposition, des réparations des côtés du bassin et peut recevoir une armature de fer dans la couronne. Bien construit, il peut marcher dix ans. Les gaz de la combustion sortent à une température moins élevée que dans l'ancien système de telle sorte que les canaux peuvent durer plus de temps sans altérations. En revanche la manœuvre est plus compliquée et les brûleurs doivent être maintenus en bon état d'entretien pour avoir des résultats satisfaisants. Par contre, quand on a travaillé longtemps avec un semblable four on acquiert une habileté suffisante qui se traduit par une économie de temps.

Dans ce modèle il faut aussi un nettoyage des régénérateurs toutes les six semaines et, au bout d'une année, il y a aussi des réparations indispensables à effectuer. Une interruption de 36 heures suffit pour ce travail ordinairement. Les dépenses s'élèvent moins qu'avec l'ancien système car il fallait compter sur une plus grande quantité de matériaux à remplacer. C'est une dépense de 5 500 à 6 800 francs.

Ce modèle de four consomme aussi de 1,3 à 1,5 kilogramme de charbon par kilogramme de verre.

On peut dire qu'un four nouveau modèle, pour une production de 3 millions de bouteilles par an coûte 100 000 francs, alors qu'un four de l'ancien système pour faire le même service revenait à 110 000 francs.

Le système Lürmann, bien que compliqué à première vue, est simple. Sa complication apparente est une des causes qui en ont retardé l'emploi. Avec le foyer adopté il n'est plus nécessaire de recourir au gazogène coûteux obtenu avec la houille ordinaire, le charbon fin peut être employé. Le charbon est placé dans des cornues, comme pour la fabrication du gaz d'éclairage, seulement dans cet appareil il n'est plus nécessaire d'employer un foyer auxiliaire pour le chauffage des cornues, c'est au moyen de la chaleur perdue du four que se fait cette opération. Le résidu des cornues, autrement dit le coke, est non pas extrait des cornues et tiré au dehors comme dans les usines à gaz, il est poussé sur des grilles disposées de manière à permettre d'achever la gazéification du combustible. La grille des foyers est disposée comme celle des foyers générateurs de Siemens, elle ne donne pas de résidu plus considérable que ce dernier modèle d'appareil. Il faut, pour le four Lürmann, régler la combustion dans le générateur de manière à ce que le gaz soit riche en matières combustibles, il doit en contenir 1/3 en plus que celui des générateurs Siemens.

Le four proprement dit se compose d'une cuve rectangulaire de 5 mètres de large et 10 à 12 mètres de long, qui renferme donc pour une profondeur de 1 mètre de verre, de 50 à 60 mètres cubes. Le réchauffeur d'air est placé sous le four. Le gaz traverse une paroi perforée, rencontre l'air porté à une température relativement élevée par le réchauffeur et sort après combustion par les ouvertures de la paroi opposée. De là les gaz chauds de la combustion vont parcourir le réchauffeur, puis chauffent les cornues à coke et sortent au dehors, après avoir servi au chauffage d'une chaudière. La marche des gaz est toujours la même, sans réversion comme dans les systèmes précédemment cités. L'entrée des gaz combustibles et la combustion s'effectuent à une extrémité où s'opère la fusion, l'évacuation de ces gaz a lieu à l'autre extrémité dans la région où se trouvent les ouvreaux pour le travail du verre. Les places où se tiennent les travailleurs et où ils viennent cueillir le verre sont disposées le long des parois de cette partie du four. On peut facilement réparer les brûleurs et cette opération nécessaire pour le bon entretien du four n'entraîne qu'un à deux jours d'arrêt. Pendant que le four est en service, on est obligé de procéder au nettoyage du réchauffeur et de l'appareil à chauffer les cornues. Une circulation d'eau protège les parties qu'un trop grand échauffement pourrait détériorer, on obtient ainsi une distribution d'eau de 20 à 40° pouvant servir entre autres pour des bains pour les ouvriers.

On compte par an 5 000 francs de réparation. La dépense de charbon par kilogramme de verre est moindre que dans les fours précédents.

La dépense de construction s'élève à 110 000-115 000 francs.

Le four à bassin Nehse-Dralle a des points de ressemblance avec le système imaginé par Siemens. On retrouve les générateurs de Siemens et la forme adoptée par cet inventeur. L'idée en revanche est tout autre et c'est à ces détails que se borne la ressemblance. Les gaz sortent des générateurs pour entrer par un canal directement dans la chambre de combustion; ils se trouvent là avec de l'air chaud provenant d'un réchauffeur placé sous le four comme dans le four Lürmann. Dans le mur d'arrière et des deux côtés des entrées du gaz se trouvent les orifices d'évacuation, qui sont réglés de telle sorte que la moitié des gaz s'émet à gauche et l'autre moitié à droite. La flamme se replie devant les ouvreaux et revient en arrière, gagnant les carneaux de sortie et le réchauffeur. Pendant que Lürmann ne faisait faire qu'un trajet simple aux gaz chauds, dans le système Nehse-Dralle, les gaz circulent en zig-zag dans le réchauffeur. On utilise beaucoup mieux la chaleur perdue et l'on obtient de

l'air beaucoup plus chaud que précédemment. Les avantages de production de vapeur avec les gaz perdus sont supprimés. Comme le gaz du gazogène est moins pur et arrive moins chaud que dans le four Lürmann, on est obligé d'employer de l'air très chaud pour arriver à une température égale pour le chauffage. Il faut également nettoyer fréquemment les canaux. Ce four s'est bien comporté dans les fabriques qui l'emploient. On le construit avec une capacité de 20 à 50 m. cubes. L'entretien annuel revient à 5 500 francs environ et il consomme par kilogramme de verre 1,3-1,5 kil. de charbon. Un semblable four peut marcher de 6 à 10 ans sans grosses réparations son installation revient à 100 000-110 000 francs.

ENGRAIS ARTIFICIELS EN RUSSIE

(*Foreign Office Annual Series.* N° 2 730.)

L'emploi des engrais artificiels dans le district du « sol noir » de Russie est dans l'enfance ; à vrai dire, l'emploi d'engrais quelconque est de date relativement récente.

Néanmoins, les fermiers apprécient déjà les avantages que présente le fumage de la terre et comme il leur est impossible de se procurer une quantité suffisante de fumier, ils remplacent celui-ci par des engrais artificiels.

Jusqu'ici les fermiers s'étaient fiés entièrement à la fertilité du sol noir, mais quand les récoltes ont commencé à baisser, ils se sont préoccupés des moyens à employer pour rendre à la terre sa fertilité première et, mettant à profit les résultats obtenus par les différents instituts agricoles, ils adoptent les mesures qui leur sont conseillées pour prévenir le retour des mauvaises récoltes.

Dans le district du sud-ouest (Kieff, Podolia, Wolhynia et Chernigoff) le superphosphate joue un rôle très important au printemps il fortifie les plantes contre les ravages des insectes et augmente en même temps les dimensions des racines ainsi que la proportion du sucre.

L'engrais artificiel n'a encore été que peu employé pour la culture des grains d'hiver, le prix de vente des grains ne permettant guère l'emploi des engrais. Toutefois des essais ont été faits avec des grains de récolte et il n'est pas douteux que l'augmentation de rendement n'amène plus tard un emploi plus général des engrais.

En 1901, on a estimé comme il suit la quantité d'engrais employés dans le district « au sol noir » de Russie.

	Quantités	
	Pouds	Tonnes
Superphosphate	400 000	6 452
Salpêtre du Chili	40 000	645
Kainite	30 000	484
Scorie basique	50 000	806

L'INDUSTRIE DU LINOLEUM
EN ALLEMAGNE

(*Chamber of Commerce,* mars 1902.)

Le capital engagé dans cette industrie, y compris les obligations et les hypothèques s'est élevé en 1899-1900 à 32 000 000 marks ; les bénéfices nets, à 875 000 marks, soit un rapport de 4, 3 % pour l'ensemble du capital, représenté par les actions de toutes les entreprises.

Ce résultat peu satisfaisant est attribué au prix plus élevé de l'huile de lin, de la jute du charbon, de la main-d'œuvre et à la surproduction.

Antérieurement à 1898, quatre usines représentant un capital de 15 000 000 marks avaient un chiffre d'affaires d'environ 10 000 000 marks ; mais les neuf usines actuelles avec un capital de 32 000 000 marks n'arrivent qu'au chiffre total de 14 000 000 marks.

Le nouveau tarif établit des droits élevés pour les matières premières les plus importantes, tandis que le droit sur le linoléum est abaissé.

Le résultat sera incontestablement la concurrence des marchés étrangers sur les marchés allemands et l'arrêt complet des exportations ; les fabricants étrangers pouvant produire à meilleur compte : en effet, les fabricants allemands qui emploient, par an, environ pour trois millons et demi de marks de matières premières importées, supporteraient des droits plus élevés que les fabricants anglais d'environ 40 000 000 marks.

En dehors du capital engagé, l'existence d'environ 200 employés et 3 000 ouvriers est en jeu, ainsi que les commandes, représentant un chiffre d'environ 12 000 000 de marks par an, passées avec les huileries, les fabriques de jute, de liège, les teintureries, les marchands de charbon, les fabricants de moules et de machines, etc.

Les industriels allemands sont en train de faire une pétition pour obtenir :

1° Que le droit sur la graine de lin (§ 15) soit abaissé, ainsi que celui sur l'huile de lin (§ 164) et celui sur les articles en jute.

2° que l'ocre qu'on ne peut se procurer en Allemagne de la qualité et de la couleur voulues entre en franchise (§ 327).

3° qu'il soit indiqué clairement, comme dans l'ancien tarif, que les rognures de liège entrent « en franchise » comme on semble en avoir eu l'intention, mais ce qui n'est pas clairement établi dans le nouveau tarif (§ 634) où il est dit « que les rognures et la poudre de liège doivent payer trois marks » qui pourrait ainsi s'appliquer aux matières premières employées dans la fabrication du linoléum.

Et finalement que les droits sur les linoléums (§ 508-570) soient portés respectivement à 12, 18 et 54 marks.

L'INDIGO NATUREL DANS L'INDE

(*Manchester Guardian*, janvier 1902.)

On possède maintenant de plus amples détails sur les violentes discussions qui se sont élevées à Calcutta entre les planteurs et les acheteurs d'indigo, au sujet des modifications de prix que les conditions actuelles ont fait subir sur le marché à l'indigo de la dernière récolte.

Jusqu'à ces dernières années, l'ensemble de la production, l'excédent de stock et la demande représentaient les éléments d'appréciation. En règle générale, une petite récolte impliquait pour les planteurs des prix élevés et une grosse récolte signifiait l'opposé.

Lorsque les exigences de la demande ordinaire étaient satisfaites et qu'on était en mesure de suffire aux besoins de la consommation évaluée approximativement, des maisons spéciales étaient prêtes à prendre le reste et à attendre une hausse qui ne manque jamais de se produire tôt ou tard.

De temps à autre, on s'entendait pour accaparer le produit et les grands acheteurs, agissant de concert, monopolisaient si bien les stocks qu'ils arrivaient à imposer pratiquement leurs prix pendant un certain temps.

Dans ces temps éloignés, les prix pour l'indigo de bonne qualité moyenne, présentaient de violentes fluctuations et variaient entre 3 shillings, 6 pences et 7 shillings la livre; mais récemment, ils se sont arrêtés entre 2 shillings 6 pences et 4 shillings; et les prix supérieurs à ce dernier chiffre sont considérés commes excessifs.

Aujourd'hui l'indigo artificiel est pratiquement maître du marché de Calcutta.

Les planteurs ont lutté opiniâtrement, mais en vain, pour obtenir des prix plus élevés que la moyenne de ceux de la dernière saison. Les acheteurs ont répondu négativement par un argument sans réplique aux désirs des planteurs en faisant observer que si l'on décidait de ne pas se dessaisir de la dernière recolte de Calcutta tout entière, les stocks existants, les produits des autres pays et les produits artificiels seraient plus que suffisants pour répondre aux besoins de la consommation du monde ainsi que le démontrent les chiffres suivants :

	Caisses
Evaluation des stocks Angleterre, Continent et Amérique au 1er juin 1902	9 000
Récolte de Madagascar (environ)	15 000
Amérique Centrale	5 000
Java	5 300
Production totale approximative de l'indigo naturel (à l'exception de la récolte de Calcutta	34 000
Production approximative d'indigo artificiel 1902, environ	16 000
Production totale en perspective à l'exclusion de la récolte de Calcutta	50 000
Consommation approximative annuelle du monde	40 000

Si à ces chiffres nous ajoutons par exemple 28 000 caisses pour la récolte de Calcutta, la force de la position des acheteurs par rapport à celle des vendeurs devient évidente.

Actuellement les planteurs acceptent facilement les prix moyens de la dernière saison qui sont un peu inférieurs à ceux de juillet à Londres.

Les chiffres suivants montrent la progression de la production d'indigo artificiel ; 1898, 2 760 caisses ; 1899, 6 850 ; 1900, 11 000 et 1901, 14 000 caisses. Un fait assez étrange est à constater par rapport à cet accroissement de production : les prix de l'indigo naturelle en concurrence se sont bien maintenus.

Ceci s'explique en partie par une suite de faibles récoltes de 1896 à 1900, mais surtout, par la préférence manifeste que la plupart des consommateurs montrent encore pour la matière colorante naturelle.

L'INDUSTRIE DES CARREAUX DE VITRE AU JAPON

(*U. S. Cons. Reps.*, mars 1902).

A la suite des débats à la Diète Japonaise sur les moyens d'encourager l'industrie des carreaux de vitre au Japon, le Gouvernement a décidé de créer, à la Station Industrielle d'Essais, une fabrique modèle ou école technique pour former des ouvriers verriers.

Le Japon possède toutes les matières nécessaires à cette industrie ainsi que la main-d'œuvre à bon marché, mais il manque des artisans expérimentés indispensables pour assurer sa prospérité.

Tous les carreaux de vitre actuellement employés au Japon sont exportés et le marché promet de prendre de l'importance, puisque les carreaux de vitre sont employés pour les constructions de style étranger et pour celles de style japonais.

En 1899, l'importation des carreaux de vitre a été évaluée à 1 250 000 yens (625 500 dollars).

C'est de la Belgique que provient la plus grande partie de l'importation.

On estime qu'une caisse de verre qui, importée, coûte actuellement de 7 à 10 yens (3,49 doll. à 4,98 doll.) coûterait, si le verre était fabriqué au Japon, 5 1/2 yens (2,75 doll.).

On estime que l'usine pour laquelle il est probable que la Diète votera des fonds à la prochaine session pourra fonctionner dans un an et qu'au bout de deux ou trois ans, elle produira assez d'ouvriers habiles pour diriger les travaux dans les usines privées.

En attendant, deux ou trois Japonais ont été envoyés en Allemagne ponr apprendre le métier ; mais il est probable que des étrangers seront employés pour enseigner les méthodes, aider au choix des machines et présider à l'installation du matériel.

L'ÉMERI EN GRÈCE ET EN TURQUIE

(*U. S. Cons. Reps*, janvier 1902).

Il y a deux ans une Compagnie américaine avait proposé au Gouvernement Grec de lui acheter 7 000 tonnes d'émeri par an, pendant dix ans à 106 fr. 50 la tonne, mais l'arrangement ne s'est pas conclu.

La consommation totale annuelle d'émeri de Naxos est de 5 000 à 6 500 tonnes. Sur cette quantité les Etats-Unis prennent de 1 500 à 2 000 tonnes et l'Europe, de 4 000 à 5 000 tonnes. Les mines de Naxos n'ont jamais été affermées.

La Turquie possède des mines d'émeri dans le voisinage de Smyrne. Quelques mines appartiennent au Gouvernement, mais beaucoup sont des propriétés locales.

Le total des exportations annuelles de pierre d'émeri de Smyrne varie entre 17 000 et 20 000 tonnes dont 10 000 tonnes vont en Amérique et le reste en Europe.

La proportion de corindon constatée dans l'émeri turc varie entre 40 et 57 %. à l'exception de la pierre de Kuluk qui passe pour en renfermer environ 37 %.

Dans la pierre de Naxos, la proportion de corindon atteindrait 60 %.

Les prix de la pierre de Smyrne varient suivant la qualité entre 2 livres sterling 16 shillings et 4 livres sterling la tonne f. o. b. Smyrne.

On ne peut se procurer d'émeri f. o. b. Smyrne à moins de 2 livres sterling 10 shillings.

La pierre de Kuluk est expédiée du port de Kuluk où elle est cotée f. o. b. Kuluk à raison de 2 livres sterling, 2 livres sterling 8 shillings la tonne.

A la sortie de la mine, la pierre d'émeri turque ne subit pas de traitement ; tout se borne au triage à la main ; elle n'est jamais ni lavée ni broyée.

LE MARCHÉ DE L'INDIGO
EN ALLEMAGNE EN 1901

(*U. S. Cons. Reps.*, mars 1902).

L'année 1901 a vu la hausse lente mais régulière des prix de l'indigo naturel et les affaires ont été relativement satisfaisantes.

Vers la fin de l'été, la demande s'est ralentie, par suite des prix considérablement réduits proposés par les grandes maisons de couleurs à Hœchst et à Ludwigshafen, dans le but de diminuer leurs stocks d'indigo artificiel.

Le conseil appelle l'attention sur la sagesse qu'il y aurait à donner la préférence au produit naturel lorsque les prix en sont satisfaisants, et expose que si les producteurs se trouvaient obligés de cesser de cultiver l'indigo à cause de l'insuffisance des bénéfices, les consommateurs dépendraient entièrement des fabricants de couleurs qui s'entendraient probablement pour élever leurs prix, comme tel a été le cas pour le bleu d'Alizarine.

Par suite des améliorations apportées à la méthode de production, l'indigo naturel pourra du moins soutenir la concurrence avec le produit synthétique, et les renseignements qu'on a de Calcutta sur la nouvelle récolte indiquent des prix qui permettront à l'indigo naturel de soutenir heureusement la concurrence avec l'indigo artificiel.

Ce sont encore les premières qualités d'indigo du Bengale qui ont le moins subi les fluctuations de prix.

Les qualités les plus demandées sont les qualités moyennes dont les stocks ont beaucoup diminué.

L'indigo de Java a conservé la préférence et atteint des prix relativement élevés. On dit que la nouvelle récolte est déjà en grande partie vendue à des prix élevés, pour être livrée plus tard.

Le stock disponible en Europe s'élevait à 9 000 caisses à la fin de l'année 1901, contre 8 500 caisses en 1900, 10 000 caisses en 1899, 13 500 caisses en 1898, 19 000 caisses en 1897 et 14 000 caisses en 1896.

LE PLATINE
DANS LA NOUVELLE GALLES DU SUD

(*Journal of the Society of Arts*, mai 1902).

Quoique le platine soit connu pour être plus ou moins abondant dans la Nouvelle Galles du Sud, on n'en retire que des quantités limitées ; en effet, en 1900, la production totale s'est élevée à 530 onces d'une valeur de 1 007 livres sterling ; la grande difficulté réside dans la rareté de l'eau dans les districts où l'on trouve le métal. Celui-ci est presque blanc d'argent et ne se rencontre à l'état natif qu'allié au fer, à l'iridium, à l'osmium et autres métaux rares. Il se présente habituellement sous forme de grains ou d'écailles, quelquefois en morceaux irréguliers ou pépites et rarement en cristaux.

Un cristal cubique de platine trouvé à Fifield, et actuellement au Musée Géologique de Sydney, mesure presque trois seizièmes de pouce. Il est infusible, excepté à très basse température, résiste à l'action des acides ordinaires, mais il est soluble dans l'acide chlorhydrique chaud.

Le platine compact ne s'amalgame pas à froid avec le mercure, de sorte qu'on peut le séparer facilement de l'or au moyen du mercure.

On rencontre exclusivement le platine sous forme d'arséniure dans la *sperrylite* ; celle-ci se présente sous forme de très petits cubes ou de cristaux cubo-octaédriques de couleur blanche et striés de noir.

Ce métal s'emploie beaucoup pour les analyses chimiques sous forme de creusets, capsules, cuillers, spatules, en fil et en feuilles. Son indestructibilité son point de fusion élevé et son insolubilité dans les acides ordinaires le rendent infiniment précieux pour le chimiste industriel ou analytique. Le coefficient de dilatation du platine est presque le même que celui du verre ; de sorte que ce métal est

très employé dans la construction des lampes électriques à incandescence pour relier le fil de cuivre extérieur au filament de carbone.

Le platine est aussi d'un usage des plus répandus dans la fabrication des clés de contact télégraphiques.

Un autre usage important du platine, surtout aux Etats-Unis, se rattache à l'art dentaire; les crochets par lesquels les dents artificielles sont fixées à la plaque sont faits en platine; c'est, en effet, le seul métal connu qui convienne à cet usage et qui résiste à la température élevée à laquelle les dents sont soumises.

Dans la fabrication de l'acide sulfurique, les alambics employés pour la concentration de l'acide brut sont souvent en platine allié à 3 % d'iridium.

Le platine s'emploie aussi en bijouterie, mais on en emploie plus ou moins selon les variations de la mode.

Les autres usages sont la préparation du papier platinotypique pour la photo-gravure, la fabrication des poids légers pour les balances de chimistes, les instruments de chirurgie et autres instruments scientifiques, les rouages des balances, les ressorts capillaires des montres non aimantées, pour obtenir la couleur de l'argent sur la porcelaine, le placage au platine, l'argent oxydé et les fusées pour l'explosion électrique des cartouches de dynamite.

Quoiqu'on soupçonne l'existence du platine dans la Nouvelle Galles du Sud depuis bien des années, sa récente découverte en quantité suffisante pour qu'on puisse l'exploiter avantageusement ne remonte qu'à 1893 et il est probable que chaque découverte nouvelle amènera dans l'Etat la création d'une nouvelle branche importante de l'industrie minière.

Le platine de la Nouvelle Galles du Sud est extrait surtout dans le district de Fifield, à environ 322 milles Ouest de Sydney où on le trouve associé à l'or.

Les principales exploitations sont à Platina, territoire situé à deux milles environ de la ville de Fifield, où se trouvent des gisements profonds d'un « plomb » alluvial renfermant de l'or et du platine et s'étendant à peu près depuis l'ancienne place sur une longueur de un mille et sur une largeur variant entre 60 et 150 pieds.

Il faut creuser jusqu'à 60 ou 70 pieds dans la glaise où se rencontrent des dépôts de diluvion de quartz.

L'or et le platine se présentent sous forme de grains assez grossiers usés par les eaux et ne se trouvaient en général que dans les cavités de la couche rocheuse et dans le limon boueux situé quelques pouces au-dessus d'elle. On a rencontré parfois des pépites de platine; la plus grosse trouvée jusqu'ici pèse 27 pennyweight (1) et a été achetée pour le musée Géologique de Sydney. Il existe au Musée deux autres pépites pesant respectivement 11 et 8 pennyweight. Le limon contient de 5 à 12 pennyweight de platine par tonne. Le rendement de 269 chargements pris dans un certain nombre de mines de platine creusées dans l'étendue de la couche plombifère a été de 6 pennyweight, 21 grains de platine et 1 pennyweight 23 grains d'or par tonne.

(1) 1 pennyweight = 1 gramme 3552.

On a aussi trouvé du platine dans le district de Broken Hill et en bien d'autres endroits, ainsi que dans les sables aurifères de la côte septentrionale.

C'est par suite de l'action des vagues que l'or et le platine se déposent dans les sables des grèves pendant les temps d'orages; ils proviennent d'un ancien gisement de formation analogue, situé à une hauteur de six pieds environ et qui a reçu le nom local de « Roche noire » (black rock).

Ce gisement consiste en une couche ou lit de roche sablonneuse noire, composée pour la plus grande partie de petits « *Zircons* » avec quelques grains d'*ilménite* fer titanifère) de quartz, de grenat et de minerai d'étain.

Elle renferme aussi du platine et des métaux platinoïdes en proportion faible, mais variable et de l'or très finement divisé.

La couleur sombre de la roche sablonneuse est due à des matières organiques provenant de végétations marécageuses.

BIBLIOGRAPHIE

Tableaux synoptiques de minéralogie, détermination des minéraux, par le Dr Et. Barral, docteur ès-sciences, professeur agrégé à la Faculté de Lyon. Préface de C. Depéret, doyen de la Faculté des sciences. 1 vol. in-18 de 96 pages, cartonné : 1 fr. 50. (Librairie J.-B. Baillière et Fils, 19, rue Hautefeuille, Paris).

On peut dire que, dans leur ensemble, les méthodes de la Minéralogie sont empruntées pour une plus grande part aux sciences physico-chimiques qu'aux sciences de la nature. Mais il n'est pas moins vrai que les caractères d'observations ou organoleptiques, ont conservé une grande importance pour la détermination rapide et pratique des minéraux. De plus, il existe, dans nos universités, un très grand nombre d'étudiants dont l'éducation mathématique et physique n'a pas été poussée assez loin pour qu'ils puissent s'assimiler aisément les méthodes de la Minéralogie géométrique et optique; il suffira de citer les étudiants en géologie et en sciences naturelles en général, les agronomes, les pharmaciens, même les médecins. A ceux-là pourtant, la connaissance de certains minéraux est indispensable, soit pour la bonne direction de leurs études, soit pour être à même de donner plus tard des avis ou des conseils sur les minéraux utilisables des régions qu'ils sont destinés à habiter.

A cette nombreuse catégorie d'étudiants, il manquait un livre élémentaire permettant de déterminer des minéraux par des procédés faciles, fondés surtout sur les caractères extérieurs, ou du moins à la portée de tous ceux que ne rebute pas l'emploi des méthodes

es plus élémentaires de la chimie et de la cristallographie.

M. E. Barral, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Lyon, a donc comblé une véritable lacune en mettant à leur disposition un livre où les propriétés des minéraux sont groupées en *tableaux synoptiques* à entrées multiples facilitant la détermination rapide des minéraux les plus usuels. La plus large part est faite dans ces tableaux aux caractères organoleptiques (couleur, éclat, dureté, structure, etc.), mais l'auteur n'a pas manqué de faire appel, dans une certaine limite, à des propriétés chimiques et cristallographiques très simples appelées plutôt à confirmer une première détermination provisoire faite avec les caractères d'observation extérieure.

Etat actuel de nos connaissances sur les Oxydases et les Réductases, par M. M.-Emm. Pozzi-Escot, chimiste microbiologiste. Un volume in-16, en vente à la librairie Dunod, quai des Grands-Augustins, 49, prix : 4 francs.

L'ouvrage que vient de publier M. Pozzi-Escot est appelé à un succès légitime auprès de tous ceux qui cherchent à pénétrer le mécanisme intime des phénomènes de la nature. La viticulture a tout à bénéficier des connaissances que l'on acquiert tous les jours sur les singulières substances qu'on appelle des diastases ; ce sont elles, en effet, qui président au phénomène de la casse des vins et des boissons fermentées ; ce sont elles encore que l'on retrouve quand le vin prend le goût d'œufs pourris ; les étudier et les connaître, c'est préparer des armes pour les combattre.

Nos lecteurs liront avec fruit l'ouvrage de M. Pozzi-Escot, ils apprendront à connaître tout un groupe nouveau de diastases, les diastases réductrices, et ils trouveront sur les diastases oxydantes ou oxydases, sur l'œnoxydase, cause de la casse des vins en particulier, plusieurs chapitres très intéressants.

Limitation des doses d'acide sulfureux dans les vins, par L. Mathieu, directeur de la Station Œnologique de Bourgogne, à Beaune (Côte d'Or). Publication de l'Office des renseignements agricoles du Ministère de l'Agriculture.

Au moment où l'on songe à réglementer l'emploi de l'acide sulfureux, cette publication présente l'état de cette question aux divers points de vue qui doivent guider le législateur. S'appuyant sur de nombreuses données analytiques, l'auteur montre qu'il est possible de rédiger une législation assez large pour ne pas gêner les pratiques licites de la manutention des vins tout en satisfaisant aux exigences de l'hygiène.

Le Lait et son industrie, par A. Touret, médecin-vétérinaire, 1 vol. in-18, avec 20 figures dans le texte. Vigot frères, éditeurs, place de l'Ecole de Médecine, Paris (VI^e^), prix : 1 fr. 50.

Dans ce petit volume l'auteur a fait sur le lait une étude complète, où chacun puisera de précieux renseignements. Tous les laits sont passés en revue, celui de la femme comme celui des femelles domestiques, et chacun est décrit avec ses caractères spéciaux.

M. A. Touret s'est attaché d'une façon particulière à montrer quelle importance a le lait dans l'alimentation des enfants et des convalescents, et donne sur la façon de l'employer des indications dont l'utilité n'échappera à personne. Certaines questions d'hygiène y sont bien exposées, et les conclusions contiennent des vœux que l'administration devrait prendre en sérieuse considération.

Les alliages métalliques, par L. Gages, chef d'escadron d'artillerie. — Petit in-8, 8 figures. (*Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire*). Broché : 2 fr. 50 ; cartonné : 3 fr.

Le volume de l'Encyclopédie, *Alliages métalliques*, comprend deux titres principaux, savoir :

Titre I. — *Métallurgie des alliages et propriétés principales.*

Titre II. — *Théorie des alliages.*

Sans entrer dans le détail de la préparation et des propriétés des alliages métalliques, dont le nombre s'accroît de jour en jour, l'auteur a pu, néanmoins, donner une idée suffisante des principes généraux régissant leur élaboration.

Les notions qui font suite à la métallurgie proprement dite de ces métaux offrent l'avantage de grouper en une synthèse rationnelle les théories relatives

à la constitution des alliages et des métaux si complexes (aciers et fontes) de la sidérurgie moderne.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

INGÉNIEUR CHIMISTE, licencié ès sciences, géologue diplomé, connaissant parfaitement le dessin, désire situation dans industrie ou laboratoire.

S'adresser au Bureau du Moniteur Scientifique, aux initiales R. J.

JEUNE CHIMISTE **ayant fait stage dans Laboratoire de Chimie Analytique et dans importante Usine de Produits Organiques, désire place analogue, mais d'avenir.**

S'adresser A. F. Bureau du Journal.

MANUFACTURE LYONNAISE
DE
MATIÈRES COLORANTES

CORRESPONDANCE
19, Place Morand, 19

TÉLÉGRAMMES
Indul LYON

COULEURS D'ANILINE

Concessionnaire des Brevets de Léopold CASSELLA et C° (Francfort-sur-le-Mein)

SPÉCIALITÉS POUR LAINE. — Ponceau brillant. — Ponceau cristallisé. — Cochenille brillante. — Orseille brillante. — Amarante. — Rouge azoïque. — Rouge rubis. — Roccelline. — Noir Naphtol. — Noir bleu Naphtyl. — Noir Naphtylamine. — Vert Naphtol. — Cyanol. — Thiocarmin. — Bleu solide. — Violet Formyl (violet acide). — Jaune solide. — Jaune acide. — Orangé. — Chrysoïne. — Jaune Foulon. — Rouge Foulon. — Vert acide. — Tous les Bleus solubles. — Bleus alcalins, etc., etc. — Bleu Lanacyl. — Violet Lanacyl.

SPÉCIALITÉS POUR COTON. — Indazine. — Méthylindone. — Naphtindone. — Bleu Métaphénylene. — Bleu Méthylène nouveau. — Couleurs neutres. — Thioflavine. — Phosphine nouvelle G. — Orangé au tannin. — Héliotrope au tannin — Bleus nouveaux. — Crocéines brillantes. — Safranines. — Eosines. — Bruns Bismarck. — Chrysoïdine. — Brun pour coton — Paranitraniline, etc., etc.

COLORANTS POUR LAINE SOLIDES AU FOULON. — Rouge solide Diamine. — Jaune Anthracène. — Noir Anthracène acide. — Brun Anthracène acide. — Bleu d'Alizarine CS.

COULEURS DIAMINE, teignant le coton directement sans mordançage préalable. — Ecarlate diamine. — Rose Diamine. — Rouge Diamine. — Rouge solide Diamine. — Bordeaux Diamine. — Jaune Diamine. — Jaune d'or Diamine. — Jaune solide Diamine. — Orangé Diamine. — Brun Diamine. — Catéchine Diamine. — Cachou Diamine. — Bleu Diamine. — Bleu Azo-Diamine. — Noirs Diamine. — Noirs Oxy-Diamine. — Noirs jais Diamine. — Diaminogène. — Bleu Diaminogène. — Violet Diamine. — Bronze Diamine. — Vert Diamine — Gris Diamine. — Brun Nitrazol-Diamine. — Noir Nitrazol-Diamine. — **Noirs mi-laine** ainsi que d'autres colorants pour mi-laine **permettant d'obtenir toutes les nuances sur un seul bain.**

COULEURS IMMEDIATES. — Noir immédiat. — Brun immédiat.

COULEURS POUR IMPRESSION, POUR PÉAUSSERIES ET PAPETERIES

AGENCES ET DÉPOTS DANS TOUS LES CENTRES INDUSTRIELS

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES USINES DU RHONE, Anc^t GILLIARD. P. MONNET et CARTIER

Société Anonyme au capital de 6.000.000 de francs

SIÈGE SOCIAL : SAINT-FONS, près LYON

* COULEURS *
* EXTRAITS TANNANTS *
* PRODUITS CHIMIQUES *
* PARFUMS SYNTHÉTIQUES *
* **PRODUITS PHARMACEUTIQUES** *
* SÉRUMS *

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE

FÉVRIER 1903

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE JANVIER 1903

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE FÉVRIER 1903

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

MANUFACTURE DE CAOUTCHOUC
Michelin et Cie
Barbier & Daubrée 1832 - J.G. Bideau & Cie 1867
CLERMONT-FERRAND
Caoutchouc durci
Courroies de Transmission
NOTRE MAISON FABRIQUE SPÉCIALEMENT DEPUIS 1832
des Caoutchoucs de Première Qualité pour l'Industrie

L'INDUSTRIE DE LA LAQUE
DANS L'INDE

(*Imperial Institute Journal*, mars 1902.)

L'emploi de la résine et de la teinture produites par l'insecte à laque, *Tachardia lacca*, parmi les indigènes de l'Inde, remonte à une époque très reculée ; on trouve en effet, mention de ces substances, dans la littérature sanscrite d'il y a au moins 4000 ans. Autrefois la teinture était le produit le plus important, à un certain moment elle a supplanté la cochenille dans une très large mesure, même dans les teintureries européennes, mais depuis l'apparition des teintures de goudron de houille, ces deux matières colorantes naturelles ont cessé pratiquement d'être employées et la teinture de laque n'est actuellement qu'un simple produit secondaire de la fabrication du lac-lack (laque en écailles).

Tous les renseignements qu'on a pu se procurer concernant le mode d'existence de l'insecte, la chimie de la résine qu'il produit et les statistiques du commerce de cette substance ont été récemment réunis dans un numéro spécial de l'*Agricultural Ledger* (n° 9, 1901), dont nous extrayons le résumé suivant.

L'insecte qui produit la laque appartient, en zoologie, à l'ordre des *Hemipteræ*, hémiptères, et est, par conséquent, proche parent de la cochenille. Comme ce dernier, il se fixe, de préférence, sur certains arbres comme le *Butea frondosa* (palas), l'*Acacia arabica* (babul), le *Pterocarpus marsupium* (kins), le *Shorea robusta*, le *Sizyphus jujuba* et diverses variétés de *Ficus*.

Les larves se déposent sur les jeunes rameaux de ces végétaux et s'y fixent en insinuant leurs trompes dans l'écorce dont ils aspirent la sève ; au cours de la digestion, celle-ci subit un changement considérable et se transforme en une sécrétion résineuse dans laquelle chaque larve se trouve rapidement et complètement incrustée.

Pendant ce temps, les larves qui paraissaient d'abord appartenir toutes à la même espèce se développent en insectes des deux sexes, les mâles pourvus d'ailes et les femelles sans ailes.

Les premiers s'échappent de leurs incrustations résineuses, tandis que les autres donnent des œufs et terminent leur existence dans l'état où ils l'ont commencée.

Chaque femelle produit environ 1 000 œufs dont la formation est précédée de l'apparition d'une matière colorante rouge vif, qui sert probablement de nourriture aux jeunes larves, car celles-ci demeurent *in situ* jusqu'à ce qu'elles aient atteint leur complet développement et qu'elles puissent se glisser sur une nouvelle partie de la branche où elles recommencent le cycle que nous venons d'indiquer dans le paragraphe précédent. Lorsqu'on propage l'insecte à laque pour avoir sa résine on coupe les rameaux immédiatement avant que les larves soient arrivées à leur développement et ces rameaux coupés sont placés sur des rameaux nouveaux où les insectes pullulent rapidement. Il y a deux pontes de larves par an, la première en juillet et la seconde au commencement de décembre.

Les ennemis les plus sérieux de l'insecte à laque sont les fourmis et les papillons, les premières attaquent les femelles afin d'avoir le jus sucré dont les larves se nourrissent et certaines espèces de papillons dévorent les femelles ainsi que les jeunes larves. Il est difficile d'exterminer ces ennemis redoutables, car l'application de n'importe quel insecticide ordinaire détruirait à la fois la victime et l'agresseur.

On ne sait pas encore si la propagation continue de l'insecte à laque sur les arbres portait préjudice à ceux-ci ; selon Sir William Jones (*Asiatic Researches*, II, 1789, 361), les arbres sont souvent détruits de cette manière, mais Mckée (*Indian Forester*, vol. I, page 269), est d'avis que les arbres ne souffrent guère bien que l'arbre soit élagué, taillé régulièrement, afin de favoriser la formation de nouvelles branches et Ridley (*Indian Forester*, XXII, 440), a montré que dans bien des cas, le dommage causé à l'arbre est dû non à l'insecte, mais à la négligence des indigènes qui recueillent la laque.

Dans l'article original qui comprend 350 pages, une partie considérable est consacrée à des descriptions de méthodes de préparation et de récolte en vogue dans les différentes provinces de l'Inde et à l'extension du commerce local, mais comme cette partie ne renferme pas de renseignements présentant un intérêt général, nous croyons pouvoir l'omettre dans le présent résumé.

On recueille la laque aux saisons de pullulement des insectes en coupant les rameaux qui portent les incrustations résineuses qu'on vend souvent dans les bazars sans autre préparation, sous le nom de « laque en bâtons ».

Dans les usines indigènes, la substance est broyée dans des moulins à grains où la résine est réduite en une poudre grossière qu'on tamise pour la débarrasser des parties ligneuses et des matières de rebut ; c'est ainsi qu'on obtient la « laque en grains ».

Cette dernière est ensuite mise à macérer pendant une journée dans l'eau et finalement broyée sous l'eau d'une manière excessivement primitive. La liqueur ainsi obtenue est d'un pourpre vif, c'est le principe colorant de la teinture de laque qui était autrefois un article de commerce. La laque en grains lavée est ensuite mélangée avec une petite quantité déterminée d'orpiment afin de donner à la laque en écailles, ou lac-lack, une couleur jaune pâle, puis on ajoute 3 % environ de résine ordinaire pour abaisser le point de fusion et mettre la substance en état de subir les diverses opérations du traitement ultérieur. Le mélange est ensuite introduit dans un sac de drap, étroit, de 10 à 15 pieds de longueur qu'on tient devant un foyer de coke long et peu profond, où la résine se fond lentement. Le sac de résine est manipulé par deux hommes qui le tordent dans le sens opposé pour exprimer la substance qu'on recueille à mesure sur les feuilles de plantain dont le plancher de la pièce est couvert.

Les masses de résine molle qui adhèrent aux feuilles de plantain sont de nouveau chauffées et on attache à une extrémité une partie de feuille d'aloès au moyen de laquelle l'opérateur peut étendre la résine dans tous les sens de façon à obtenir une large couche d'épaisseur uniforme.

Dans les usines mieux installées, la feuille de plantain a été abandonnée en faveur des tuiles polies et on étend les masses chaudes de laque en les attachant à des rouleaux en zinc chauds, mais l'opération finale se fait encore selon l'ancienne méthode. Finalement on inspecte avec soin les couches de laque et toutes les parties qui sont de couleur foncée ou qui sont imprégnées de malpropretés sont brisées et éliminées.

Actuellement on ne sait rien pratiquement touchant la chimie de la laque en écailles et l'article de l'*Agricultural Ledger* se borne à donner un résumé des résultats obtenus par John, Unverdorben et par Tschirch et Farner. Parmi ces chimistes, les travaux des deux premiers nommés remontent à pas mal d'années, avant que l'on ait élaboré des méthodes pour résoudre des problèmes aussi difficiles que la constitution des résines et les recherches faites par Tschirch et Farner n'avaient qu'un caractère très superficiel, ainsi que l'indique le sommaire suivant.

Ces auteurs ont trouvé que le spécimen de lac-lack sur lequel ils opéraient renfermait 74 °/₀ de véritable matière résineuse et de petites quantités de teinture de laque, d'humidité et d'impuretés inorganiques.

La résine était constituée par deux substances distinctes, l'une soluble et l'autre insoluble dans l'éther. Ils ont attribué à la première la constitution d'un éther de résino-tannol et d'acide aleuritique et ont envisagé la seconde comme une substance inerte qu'ils ont nommée érythréolaccine, parce qu'elle formait des paillettes jaunes, qui, à la chaleur, se sublimaient et se condensaient en aiguilles rouges. L'acide aleuritique était regardé comme un acide paraffinoïde et les auteurs en concluaient que la laque en écailles et l'ambre différaient sous ce rapport des autres résines, conclusion que ne justifie guère nos maigres connaissances touchant la constitution des différents acides résineux.

M. Hooper publie une série d'analyses de laque en grains d'Assam, dans les résultats montrent que la proportion de résine contenue dans cette matière varie selon le soin qu'on a apporté aux opérations de broyage et de tamisage ; c'est la poudre la plus fine qui contient la proportion la plus élevée de résine.

L'article de l' *Agricultural Ledger* contient la description du mode de blanchiment de la laque en écailles au moyen du chlore, de l'acide sulfureux, du carbone et autres agents et donne un aperçu des procédés proposés par différents fabricants ; mais il n'essaye pas d'expliquer ce fait qu'une grande partie de la laque en écailles blanchie qu'on trouve dans le commerce est ordinairement insoluble dans l'alcool et par conséquent inutile pour la fabrication du vernis.

La laque en écailles du commerce renferme ordinairement une petite quantité de la cire que l'insecte a produite simultanément. Benedikt et Ulzer ont étudié cette substance en 1888 et ont reconnu qu'elle était surtout composée des éthers stéariques et palmitiques d'alcools de myricyles et de ceryle ; elle présente donc quelque analogie de composition avec la cire d'abeille ; mais jusqu'ici on ne l'a pas employée aux mêmes usages. Hooper estime que sa dureté et sa stabilité en font une substance excellente pour apposer des cachets sur des documents.

Usages industriels et artistiques de la laque. — L'artisan indigène emploie cette résine pour une surprenante variété d'usages, mais particulièrement pour l'ornementation des objets en bois et en métal sur lesquels on l'applique sous forme de vernis ou bien fondu. Dans ce dernier cas, l'ouvrier habile peut, en employant la laque colorée au moyen de couleurs d'aniline ou de pigments inorganiques, arriver à produire des décorations compliquées et artistiques avec un matériel très primitif.

L'article original donne un intéressant exposé des différentes méthodes employées pour obtenir cette décoration laquée, mais un résumé complet prendrait trop de place et, de plus, n'aurait guère d'intérêt que pour ceux qui s'occupent spécialement d'ébénisterie ; nous pouvons donc l'omettre ici.

Nous pouvons ajouter que le principal débouché de la résine dans l'Inde réside dans son emploi par les artisans indigènes pour marteler l'or et l'argent ; les lapidaires l'emploient aussi.

Les ornements et les jouets sont entièrement faits avec cette résine, ou bien sont revêtus d'une mince couche extérieure de matière plus précieuse.

La laque est encore employée dans une faible mesure par les tanneurs et les teinturiers en bois ; les dames hindouès l'emploient souvent pour se teindre la plante des pieds et la paumes des mains.

En Europe et en Amérique, la résine sous forme de laque en écailles, est un des ingrédients les plus ordinaires des vernis à l'alcool, employés dans l'ébénisterie et la fabrication des chapeaux ; des solutions concentrées de laque dans l'esprit de méthyle sont souvent employées comme ciments.

Les statistiques suivantes extraites des rapports officiels montrent l'importance du commerce d'importation de ce produit dans l'Inde.

Années	Laque en écailles					Teinture de laque
	Exportation totale	Valeur	Au Royaume-Uni	Aux Etats-Unis	Aux ports continentaux	Exportation totale
	Quintaux	Roupies	Quintaux	Quintaux	Quintaux	Quintaux
1876-1877	89 880	4 220 497	—	—	—	19 051
1884-1885	106 749	4 536 326	68 654	21 152	15 413	106
1897-1898	189 329	9 286 795	82 291	53 698	51 069	Néant
1899-1900	195 239	9 265 600	60 257	79 615	52 102	1

Ces chiffres présentent un intérêt particulier en ce qu'ils montrent la baisse remarquable dans l'exportation de la teinture de laque qui a suivi l'introduction des teintures synthétiques et les variations de prix de laque en écailles.

Un troisième caractère curieux est la diminution des exportations au Royaume-Uni qui s'explique par le nombre croissant des expéditions aux ports continentaux, puisque actuellement les importateurs du continent achètent en général directement de Calcutta au lieu de vià Londres, comme ils en avaient coutume autrefois.

LA POTERIE EN GRÈCE

(*Thonindustrie Zeitung*, 1902, 894)

La poterie grecque, qui a eu son heure de grandeur, n'a plus d'importance aujourd'hui et elle est fabriquée seulement pour les besoins locaux. On distingue deux genres principaux ; l'un qui comprend une poterie ordinaire, bon marché et destinée à l'usage, l'autre considéré comme poterie fine et que font des gens du métier, artistes, qui ont reçu leur éducation dans de bons établissements. Ce sont surtout les anciens types sur lesquels ils s'appuient. Quelques-uns de ces fabricants obtiennent des produits vraiment réussis qu'ils écoulent aisément.

L'installation mécanique des potiers grecs est encore très primitive. La préparation de la terre se fait dans un malaxeur très simplement construit, mû dans la plupart des cas à bras d'hommes, plus rarement en empruntant l'énergie animale. La terre est en plus, comme cela se fait aussi de temps à autre encore en Allemagne, rendue homogène par marchage.

La vaisselle de poterie commune est très bon marché et, par suite, entre en concurrence avec la vaisselle en tôle émaillée. Dans chaque ménage on trouve cette poterie sous forme de pots, cruches, plats, vases, etc. Ces objets sont le plus souvent en terre rouge sur laquelle on a appliqué une glaçure bon marché. Dans certaines régions, et principalement dans l'île d'Egine, on fabrique des cruches à eau, en terre jaune et très poreuse. L'humidité qui transsude à travers les parois maintient le liquide froid par suite de l'évaporation, surtout si l'on place le vase dans un courant d'air. Ces vases à rafraîchir, employés depuis des siècles par les riches comme par les pauvres, sont, sous un climat aussi chaud, une vraie bénédiction pour le peuple.

Comme la fragilité de telles cruches est très grande il s'en suit que le besoin de s'en procurer est toujours considérable, aussi assure-t-il la subsistance à de nombreuses familles de potiers. Aussi, dans les environs d'Athènes, les poteries qui s'occupent de ce genre de produits sont elles nombreuses ; elles forment le quart des poteries que l'on rencontre à l'Ouest de la ville sur la Voie Sacrée des anciens. On trouve également des fabriques dans les Cyclades et dans les autres îles de la mer Egée. Il y a à remarquer que tous ces produits des îles présentent des différences, dues en grande partie à la nature des matières premières ; on trouve également dans l'expression générale quelques détails caractéristiques qui facilitent la reconnaissance du lieu d'origine à celui qui a eu l'occasion d'étudier cette question.

En ce qui concerne la fabrication des matériaux de construction nous dirons que la Grèce emploie des tuiles en quantités considérables, car les tuiles forment, sans exception, la couverture des bâtiments ; ce n'est que dans quelques villages des montagnes que l'on trouve des constructions avec des revêtements de pierre comme cela se pratiquait autrefois. Les tuiles sont faites dans le voisinage des localités où se trouvent des dépôts d'argile d'une certaine importance. L'argile est passée dans un malaxeur en bois, des plus primitifs, mû par un cheval ou un âne et la masse est travaillée à la main. Ces tuiles sont faites en copiant d'anciennes mesures et d'anciennes formes. On emploie deux types qui, tous deux, ont 45 centimètre de long. Dans l'un de ces genres, le côté supérieur a 12 centimètres et le côté inférieur a 8 centimètres, le second type a comme dimensions extérieures 18 centimètres à la partie supérieure et 12 centimètres à la partie inférieure ; au reste ces tuiles rappellent la forme des tuiles à crochets.

La mise en place se fait avec l'aide d'un mortier calcaire quelquefois, le plus souvent on a renoncé à cette manière de faire. Récemment on s'est décidé dans quelques centres de fabrication à faire des tuiles à feuillures ou soi-disant tuiles belges ; la pâte en paraît bien homogène et régulière et le produit semble recevoir bon accueil.

Comme matériaux de construction les briques cuites ont un emploi très limité, car pour presque tous les travaux de maçonnerie on se sert de débris de pierres, débris que l'on se procure à bas prix dans les nombreuses carrières du pays. Beaucoup d'édifices d'importance appartenant à l'Etat ou aux particuliers sont construits de cette manière, leur extérieur seul a reçu un revêtement de marbre ou d'un stuc de bonne qualité, résistant et donnant l'illusion du marbre. Ce stuc dure de longues années, car les gelées sont rares, et est naturellement meilleur marché que le marbre. Quelques villages et localités qui sont éloignés des carrières emploient bien des briques faites avec des terres séchées au soleil. Une autre sorte de construction se retrouve principalement dans les villages de la Thessalie ; la maison est formée d'une carcasse en osier que l'on recouvre avec de l'argile.

Les briques cuites au soleil sont utilisées en grandes quantités, elles servent principalement pour construire les maisons des pauvres gens qui habitent les faubourgs d'Athènes, le Pirée, Patras et les villages dont les chemins sont en mauvais état ou dans lesquels la pierre est difficile à se procurer.

Pour la fabrication des briques cuites il y a au plus en Grèce 4 à 5 établissements en activité et même ces fabriques s'occupent particulièrement de la tuile. Dans les petites fabriques la fabrication de la brique est tout à fait une chose secondaire. Le matériel employé est passablement calcaire, il cuit jaune et devient extra-

ordinairement dur ; la préparation de la pâte se fait sur place dans des malaxeurs en bois. Les briques sont faites à la main, séchées au soleil et introduites dans le four une fois à consistance de cuir. La cuisson dure ordinairement 15 jours ; comme combustible on utilise le bois presque uniquement. De pareilles briques reviennent de 87 fr. 50 à 125 francs le mille aux consommateurs.

L'INDUSTRIE DU CIMENT EN SUÈDE

(*Thonindustrie Zeitung*, 1902, p. 427).

Depuis l'année 1896 la fabrication du ciment a pris en Suède un essor considérable. Cela s'est produit par suite de l'emploi que l'on a fait du ciment pour la construction de diverses sortes de bâtiment et de l'utilisation des laitiers de haut fourneau pour la fabrication du ciment.

En 1873, comme le fait remarquer E. Svedmark dans la « *Teknisk Tidskrift* », la première usine suédoise pour la fabrication du ciment, à Lomma, commence à produire ; dans cette première année 2 500 barils représentant 425 tonnes de ciment sont obtenus. Depuis cette époque le nombre des fabriques a augmenté de telle sorte que la production en 1880 atteignait déjà plus de 10 000 tonnes, en 1890 environ 40 000 tonnes et en 1900 plus de 140 000. Le nombre des fabriques a monté, de cinq à sept. En 1899 la Suède avai tdes fabriques à Lomma, Limhamn, Degerhamn, Visby, Hönsäter et Maltesholm ; cette dernière usine a été livrée à l'exportation en 1899 et au sud de Malmö, à environ un mille, une nouvelle usine est installée.

Les tableaux suivants montrent, d'après les données officielles, la production du ciment de Suède pendant la période 1891-1899.

Années	Tonnes	Valeur en francs
1891	56 208,6	2 529 633
1892	54 106,8	3 013 566
1893	70 816,1	2 632 353
1894	63 049,1	2 407 755
1895	56 807,7	2 219 910
1896	75 041,1	3 053 892
1897	81 146,7	3 517 817
1898	103 458,8	4 939 190
1899	122 811,5	5 842 907

Dans l'année 1899 Limhamn livre 40 069 tonnes, Lomma 30 700, Dagerhamn 22 614, Visby environ 16 000, Hönsäter 13 429 et Maltesholm au plus 850. Outre cela Limhamn et la fabrique de Hösäter produisent 112 260 et 52 000 barils.

Le travail officiel fait en 1900 par l'ingénieur W. de Sharengrad évalue la fabrication du ciment dans cette même année à 811 000 barils de 170 kilogrammes chacun, soit 137 870 tonnes.

Dans l'usine de Maltesholm le ciment est obtenu par procédé demi-sec. L'argile délayée est additionnée de chaux et moulée en briques que l'on sèche dans un canal séchoir de Möller et Pfeifer et cuit dans un four Schneider. La production de la fabrique s'est élevée en 1900 à 40 230 barils et en 1901 à 51 199 barils.

La production du ciment en Suède a augmenté de près de 80 % dans la période 1896-1900, aussi l'exportation s'est-elle fortement développée :

Années	Tonnes	Années	Tonnes
1891	14 321,6	1896	22 991,0
1892	25 128,0	1897	27 112,5
1893	41 399,4	1898	28 676,1
1894	29 896,4	1899	31 100,9
1895	31 028,8	1900	42 564,3

La remarquable quantité exportée en 1893, qui n'a été seulement surpassée qu'en 1900 est due à l'importance des exportations en Russie. Les prix du ciment exporté étaient de 4 couronnes (5 fr. 60) les 100 kgs en 1893 et en 1894 de 3 couronnes (4 fr. 20). L'exportation fut moins importante les années suivantes et en 1896 elle ne fut presque que de la moitié de celle de 1893. Après que la quantité de ciment exporté sur la Russie se fût réduite, elle remonta et repris en 1900 la valeur qu'elle avait en 1893. La Russie et la Finlande sont des consommateurs importants de ciments étrangers c'est pour cela que l'industrie indigène a pris un important développement. En 1896 la Russie fabriquait 1 700 000 barils ou 289 000 tonnes et en 1897 elle arrivait à 3 000 000 de barils ou bien 510 000 tonnes. A côté de la Russie c'est le Danemark qui atteint les chiffres les plus élevés dans la consommation de ciment suédois. L'exportation dans les pays étrangers est donnée ci-dessous :

Exportation a l'étranger en tonnes

Pays	1891	1892	1893	1894	1895	1896	1897	1898	1899	1900
Russie et Finlande . . .	8 609,8	14 455,1	24 811,2	9 450,2	12 008,2	20 917,4	16 085,4	17 625,5	17 749,6	23 735,4
Danemark	5 295,1	6 461,7	14 637,9	18 492	16 464,3	1 578,2	10 811,7	11 048,6	13 098,3	18 344
Amérique du Nord . . .	—	910,8	—	—	883	450	—	—	—	—
Autres pays	416,7	3 300,4	1 950,3	1 954,2	1 673,3	45,4	215,4	2	253	484,9

L'exportation suédoise a subi des variations que nous verrons à l'inspection du tableau qui suit. En 1901 on est revenu en arrière ; en effet, la quantité n'est plus que de 17 669 tonnes, elle est remarquablement moindre qu'en 1893 et 1894. Si nous comparons les chiffres de ces tableaux nous verrons que l'augmentation de la production correspond justement à une diminution dans l'exportation. Actuellement le

commerce du ciment rencontre des difficultés car il y a surproduction. Les fabriques suédoises ont décidé en conséquence de réduire la fabrication à une certaine quantité de manière à éviter la surproduction. D'après les gens du métier on peut envisager les événements comme meilleurs pour l'année prochaine.

EXPORTATIONS DE DIFFÉRENTES LOCALITÉS EN TONNES

Pays	1891	1892	1893	1894	1895	1896	1897	1898	1899	1900
Malmö	11 020,8	16 112,9	29 603,1	21 022,2	25 440,1	12 628,5	17 189	15 799,4	21 001,2	29 755,1
Kalmar	2 484	5 474,5	9 002,2	5 809	887,4	9 064,8	8 794,8	12 098,8	9 911,4	10 213,2
Visby	238,6	1 380,7	2 172,8	1 532	3 248,7	519	845	614	—	—
Stockholm	558	2 121,2	515,9	739	86,4	283,7	236	130,9	104,6	51,7
Göteborg	—	9,1	90,6	476	882,8	495	46,8	8	—	55,4
Strömstadt	—	—	—	144	264,6	—	—	—	—	—
Lidköping	—	—	—	173,5	155,8	—	—	—	—	—
Kristianstadt	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2 453,8
Autres villes	20,2	29,6	74,8	—	63	—	—	25	83,7	35,1
	14 321,6	25 128	41 394,4	23 896,4	31 028,8	22 991,0	27 112,5	28 676,1	31 000,9	42 564,3

Les matériaux pour la fabrication du ciment (Craie, argile et schistes argileux) sont en grande quantité de sorte que l'industrie du ciment peut se développer.

L'emploi du ciment pour la fabrication de certains objets offre un champ nouveau à exploiter et voici ce que cette industrie a produit dans ces dernières années.

VALEUR EN FRANCS DES OBJETS FABRIQUÉS EN CIMENT

1891	407 206
1892	300 250
1893	399 025
1894	303 950
1895	1 047 691
1896	1 061 040
1897	1 317 850
1898	1 472 522
1899	3 339 990

L'Actiebolag Skanska Cementgjuriet a été fondée en 1887 et en 1895 elle était devenue assez importante pour se créer une succursale à Stockholm. Cette fabrique, en outre du travail du ciment, faisait aussi des objets en bitume, marbre et plâtre.

Dans cette usine annexe on faisait en 1889 pour 3 082 800 francs d'objets divers. Maintenant une seconde succursale vient d'être installée à Göteborg.

En 1895 une usine pour la fabrication des objets en ciment s'installait à Kjeflinge, elle devait produire en outre des carreaux mosaïques. A Stockholm il y avait en 1893 une fabrique de ce genre en activité. Plus tard à Mottala s'installait une usine semblable où l'on s'occupait aussi de faire des pierres artificielles et à Trelleborg entrait en activité en 1900 une fabrique de matériaux en plâtre. En plus de cela il faut mentionner encore les produits fabriqués provenant de diverses usines.

VALEUR EN FRANCS DES PRODUITS FABRIQUÉS EN CIMENT

Origine	1896	1897	1898	1899
Stockholm	915 532	1 045 360	969 048	3 062 338
Malmö	142 980	254 995	350 452	169 336
Oestergotland	2 777	8 400	13 300	8 400
Göteborg et le district de Bohus	—	—	2 800	2 800
District de Stockholm	—	—	56 000	35 000
Dictrict de Malmöhus	—	—	63 000	45 100
District de Kristianstadt	—	—	10 500	6 580
District de Helsingborg	—	—	7 420	—
District de Kalmar	—	—	—	5 460

RECETTES POUR L'ÉMAILLERIE

Voici, d'après le « Sprechsaal (1) », comment dans l'industrie anglaise on prépare et emploie les émaux.

Tous les objets de fer émaillé reçoivent d'abord une glaçure grise dont la composition se rapproche beaucoup de celle d'un verre. On applique ensuite, sur cette glaçure fondamentale, une composition donnant une teinte blanche; les teintes colorées, lorsque l'on doit en faire usage, se posent sur la glaçure blanche. Cette industrie de l'émaillerie en Angleterre se trouve passablement en retard sur la même industrie telle qu'elle est actuellement menée en Allemagne et en Autriche.

Une fois les pièces à émailler complètement nettoyées on les recouvre d'émail que l'on prend soit à l'état de poudre soit délayé dans l'eau. C'est ce dernier mode d'emploi qui est le plus général. Quand on fait le posage en utilisant l'émail en poudre on commence par frotter le métal au préalable avec un chiffon imbibé d'une solution de gomme; on fait tomber ensuite la poudre, au moyen d'un tamis, sur toute la surface à recouvrir. Si l'on opère avec une glaçure délayée dans l'eau, on plonge alors la pièce dans le mélange on bien on arrose l'objet avec le liquide.

Après la pose de la première glaçure on sèche à 160° C, puis on cuit à une température supérieure au rouge cerise. La deuxième glaçure doit être naturellement d'une fusibilité plus grande, autrement dit l'émail blanc doit fondre à une température moins élevée que la première glaçure. Dans le cas où l'on a recours à des émaux colorés on doit composer ceux-ci de telle manière qu'il puissent fondre à une température inférieure à celle de la fusion de l'émail blanc.

Une fois les ingrédients, constituant l'émail, mélangés à l'état de poudre fine, on fond la masse et on pulvérise la matière à nouveau. Pour faciliter le broyage de l'émail on le coule dans l'eau une fois fondu. Il faut nécessairement éviter que le moulin puisse abandonner des particules ferrugineuses; ces impuretés saliraient le ton de l'émail.

Voici les compositions de divers émaux :

(1) 1902, n° 3, 73.

	Gris			IV		VI
	I	II	III	A	B	
Verre	49	61	—	—	—	—
Oxyde de plomb	47	—	—	—	—	14
Minium	—	22	—	—	—	—
Borax fondu	4	—	—	—	—	—
Borax cristallisé	—	16	33	33	—	14
Salpêtre	—	1	—	—	—	—
Quartz	—	—	67,5	60	—	65
Soude à émail	—	—	3	—	—	—
Céruse	—	—	—	7	16,5	—
Argile	—	—	—	—	30	15
Magnésie	—	—	—	—	30	2

Remarque. — La composition III convient très bien pour les tubes de fer.

Pour l'usage on mélange 100 parties de la composition A IV fondue avec la composition B IV.

	Blanc		III		IV	V
	I	II	A	B		
Feldspath	33	—	—	—	41	22
Borax	22,5	17	20	—	35	30
Quartz	16,5	34	26	4,25	—	17,5
Oxyde d'étain	15	18	21	2,25	17	15
Soude (carbonate)	8	8,5	10,25	0,5	—	13,5
Spath fluor	3,75	—	—	—	—	—
Salpêtre	2,25	7,5	7	—	7	2
Céruse	—	5,5	—	—	—	—
Carbonate d'ammoniaque	—	4	5	—	—	—
Magnésie	—	4	3,25	0,5	—	—

	VI		VII	
	A	B	A	B
Borax	28	9	26,75	—
Oxyde d'étain	19,5	—	19	—
Poudre de verre	18	—	19	—
Quartz	17,5	18	18,5	1,74
Salpêtre	9,5	—	9,25	—
Magnésie	5	5,25	4,5	1,75
Argile	2,5	—	—	—
Acide borique	—	1,5	—	—
Soude (carbonate)	—	—	3	1

Remarque. — I convient parfaitement pour l'émaillage des tubes, II et III pour l'émaillage des tableaux ; les autres recettes concernent l'émaillage de la batterie de cuisine.

Dans la composition III on ajoute à B 100 parties de A fritté. Pour VI on mélange A et B, de même pour VII.

LA PRODUCTION DU ZINC
DANS LE MONDE EN 1901

Merton et Cᵒ estiment la production totale à 498 590 tonnes. De cette quantité les Etats-Unis ont produit 24,6 % soit 122 830 tonnes ; Le Rhin, la Belgique et la Hollande 199 285 tonnes où 40 % et la Silésie 106 385 tonnes soit 21,5 %.

LA TECHNIQUE DES COULEURS
DE GRAND FEU [1]

Depuis ces dernières années la technique des couleurs de grand feu a fait des progrès sérieux et ce genre de colorants est maintenant en passe de tenir un rang sérieux dans la décoration céramique. Sans nous attarder à discuter les mérites du décor au grand feu et à chercher à mettre en évidence les avantages qu'il présente sur le décor avec des couleurs de mouffle, nous passerons rapidement à l'examen du procédé.

Le décor avec couleurs de grand feu peut s'effectuer :

1° avec des pâtes ou des couvertes colorées par des combinaisons métalliques (généralement des oxydes) ;

2° avec des couleurs que l'on applique sur la pâte et que l'on recouvre ensuite d'une couverte.

Le premier mode d'emploi comprend les *pâtes colorées*; *et les couvertes colorées* le second les couleurs dites *couleurs sous-couverte*.

On se sert rarement des pâtes colorées pour constituer entièrement un objet, ce sont surtout des applications de ces pâtes que l'on utilise pour constituer le décor.

Par coulage on peut recouvrir une pâte ordinaire d'une couche de pâte colorée. On coulera d'abord dans le moule la pâte colorée en mince épaisseur, puis l'on versera ensuite de la pâte blanche pour atteindre la solidité nécessaire. Le procédé dit : *pâte-sur-pâte* est du reste assez ancien dans le décor céramique.

Le *Sprechsaal* [1] donne une série de compositions, que nous allons reproduire et qui ont trait à la préparation des pâtes, couvertes et couleurs.

PATES

	Verte	Vert bleu	Vert olive	Céladon	Bleu foncé	Bleue
Pâte blanche	90	85	90	97	80	90
Oxyde de chrome	10	10	—	3	—	—
Aluminate de cobalt (Al^2O^3 60 %, CoO 40 %)	—	5	—	—	—	—
Oxyde de nickel	—	—	8,5	—	—	—
Oyde de cobalt	—	—	1,5	—	20	10

	Bleu clair	Brune	Brun foncé	Noire	Rougeâtre	Rose	Jaune
Pâte blanche	97	80	70	92	98	98,5	94
Oxyde de cobalt	3	—	10	3	—	—	—
Oxyde de fer	—	20	10	5	—	—	—
Oxyde de manganèse	—	—	10	—	—	—	—
Oxyde d'uranium	—	—	—	—	2	—	—
Pourpre d'or	—	—	—	—	—	1,5	—
Rutile	—	—	—	—	—	—	6

Il est nécessaire que le mélange soit bien intime pour que la coloration soit régulière. La pâte et les oxydes colorants sont mélangés au moulin.

(1) HANS GRIMM. — *Sprechsaal*, 1902, p. 225.

Couvertes

	Bleu foncé	Bleu clair	Céladon	Noir	Bleu noir	Brun	Rouge brun	Jaune
Couverte incolore. . .	100	100	100	100	100	100	100	100
Oxyde de cobalt . . .	15	5	—	—	10	—	—	—
Oxyde de chrome. . .	—	—	10	—	—	—	—	—
Oxydule d'uranium . .	—	—	—	5	—	—	—	—
Oxyde de manganèse .	—	—	—	—	10	25	—	—
Terre d'ombre	—	—	—	—	—	30	—	—
Oxyde de fer	—	—	—	—	—	—	30	—
Rutile.	—	—	—	—	—	—	—	30

La cuisson de ces pâtes et couvertes demande d'être surveillée au point de vue de la nature de l'atmosphère. Les réductions peuvent être néfastes à certains tons ; ainsi, les couvertes au titane (rutile) bleuissent par réduction.

Couleurs sous couverte

Le bleu s'obtient en passant au four un mélange d'oxyde de cobalt pur (70) et d'alumine hydratée (30 parties). On ajoute 30 parties de couverte et l'on broie finement. On peut aussi calciner un mélange d'oxyde de cobalt et de carbonate de magnésie à parties égales. Le produit de la calcination s'emploie tel quel.

Les bleu-vert, vert se préparent en chauffant au four les mélanges suivants :

Oxyde de chrome	50	55
Oxyde de cobalt	25	—
Alumine hydratée	55	45

Le *noir* est obtenu avec 85 parties de couverte et 15 parties d'oxyde d'uranium.

Ces couleurs sont broyées à l'eau et employées en cet état. Avec une solution de chlorure d'or, de chrôme ou de platine, on obtient des roses, verts et gris pâles.

La matière sur laquelle on pose les couleurs sous-couvertes demande une certaine solidité et une porosité pas trop grande. Pour diminuer l'effet de la porosité, c'est-à-dire une absorption trop rapide, on recouvre la surface à peindre d'une couche de solution de gomme. Après posage de la couleur on passe en mouffles, puis l'on met en couverte. L'auteur recommande vu la délicatesse de la cuisson, de se servir d'un four au bois.

Comme colorants on emploie :

Bleu : Smalt.

Vert : Oxyde de cuivre (quelquefois avec addition d'oxyde de fer).

Violet. — Oxyde de manganèse.

Jaune. — Antimoniate de plomb (Jaune de Naples)

Orange. — Ocre rouge et jaune à base d'antimoine.

Rouge. — Sulfate de fer mélangé avec de l'alumine.

Brun. — Mélange d'oxydes de fer et d'argile.

Noir. — Mélange d'oxydes de fer, cobalt et manganèse.

PULPE DE BOIS DE NORVÈGE

(*Imperial Institute Journal*, février 1902).

Dans son rapport sur l'industrie et le commerce de Norvège, le Consul Général des États-Unis, Dundas, dit que la production de pulpe, surtout de pulpe mécanique n'a guère été plus importante en 1900 que l'année précédente, par suite de la rareté de l'eau, mais que les prix ont été très élevés, en moyenne 55 schillings environ la tonne, contre 28 à 29 schillings pendant l'été de 1899, et qu'on payait jusqu'à 55 schillings pour une prompte livraison des commandes ; comme la demande était très grande, les fabricants étaient maîtres de la situation. Mais seulement la moitié environ de la production a profité de cette hausse de prix, le reste ayant été vendu d'avance. Comme d'habitude, le Royaume-Uni a été le plus fort consommateur ; viennent ensuite l'Allemagne, la Belgique, l'Espagne, etc. Les quantités exportées se répartissent comme suit :

	1899	1900
Sèche.	19 768 tonnes	21 546 tonnes
Humide	283 023 »	301 545 »

Sur ce chiffre Christiania fournit :

Sèche	8 741 tonnes	6 670 tonnes
Humide	32 265 »	38 052 »

Les mêmes conditions s'appliquant à la cellulose ou pulpe chimique jointes au prix élevé du charbon ont été vivement ressenties par les industries qui reposent sur son emploi, de sorte que l'année 1900 n'est considérée que comme une année modérement satisfaisante ; certaines usines ont bien marché et d'autres, tout le contraire.

L'exportation totale a été de 94 885 tonnes de pulpe sèche et 10 288 tonnes de pulpe humide (dont 68 525 tonnes ont été pour le Royaume-Uni) contre 75 731 tonnes de pulpe sèche et 10 288 de pulpe humide en 1899.

Les quantités exportées par l'intermédiaire du port de Christiania ont été 31 403 tonnes de pulpe sèche et 3 948 de pulpe humide en 1899.

Les chiffres qui précèdent comprennent un peu de cellulose suédoise ré-exportée.

PRODUCTION D'IODE AU CHILI

Bien que sur 78 compagnies s'occupant de l'extraction des nitrates 21 seulement produisent de l'iode, la production qui avait été de 193 tonnes en 1900 s'est élevée à 246 tonnes en 1901. Les exportations du Chili ont été en 1901 de 269 tonnes et il y a actuellement dans les mains des commissionnaires une quantité d'iode évaluée à 840 tonnes représentant la consommation d'au moins trois ans.

De même que pour le nitrate on éprouve des difficultés à régler la production avec la demande.

Chem. Trade J. Juin 1902.

LE SEL DANS L'AUSTRALIE DU SUD

Un syndicat vient de se former pour l'exploitation de sel que renferme le lac Neroly qui se trouve à environ 300 milles à l'Ouest d'Adélaïde. On espère extraire l'an prochain 200 000 tonnes de sel.

LE RAFFINAGE DU SUCRE
EN ANGLETERRE

Imperial Institute Journal, février 1902.

Dans une récente réunion de la section locale de la Société des industries chimiques tenue à Glascow, il a été lu une communication sur le raffinage du sucre en Angleterre traitant spécialement des perfectionnements introduits dans les procédés ainsi que dans le matériel d'exploitation pendant les vingt-cinq dernières années ; cette communication a été supprimée dans le numéro de novembre 1901 du Journal officiel de la Société.

L'auteur, M. T. L. Patterson, F. I. C. décrit et discute d'une façon très détaillée les méthodes pour la décoloration de la cassonade ou sucre brut ; la concentration des sirops dans les appareils plats à atmosphère raréfiée et la régénération du noir animal par des procédés qui n'enlèvent rien à ses qualités décolorantes et il donne finalement un aperçu de la situation de cette industrie en Angleterre par rapport à ce qu'elle était en 1875.

La consommation de sucre dans ce pays en 1875 était de 860 000 tonnes correspondant à 60 livres par tête ; en 1900, cette proportion s'est élevée à 1 489 000 tonnes correspondant à 81 livres,2 par personnes.

Pendant la même période, la production de sucre raffiné est tombé en Angleterre de 760 000 à 610 000 tonnes, tandis que l'importation, d'origine surtout allemande et autrichienne s'élevait de 100 000 à 950 000 tonnes, c'est-à-dire que l'importation atteignait 81,5 %, tandis que la production du pays baissait de 20 %.

Pendant la même période, le nombre de raffineries en fonctionnement est tombé de 42 à 11 ; c'est ainsi qu'à Londres 20 usines s'étaient ouvertes en 1875 tandis que deux seulement fonctionnent actuellement ; à Liverpool, les chiffres sont respectivement 9 et 3 et à Greenock, 13 et 5.

La raison de la décadence de cette industrie doit être attribuée à l'application du système de primes en Allemagne, en Autriche, en Belgique et en France ; ce n'est qu'en améliorant sans cesse l'aspect de leur sucre que les fabricants anglais ont pu obtenir les prix élevés qui leur permettent de faire des bénéfices en dépit d'une aussi déloyale concurrence.

LES DÉPOTS DE TUNGSTÈNE
DANS LE NEVADA

La Hubnerite se rencontre en veines dans le granite dont la largeur moyenne est d'environ 70 centimètres. Elle est quelquefois mélangée à de la Scheelite mais le plus souvent le minerai est très pur, on le trie à la main, il renferme une fois trié 98 % d'acide tungstique. La mine d'Osicola découverte en 1885 n'a été exploitée qu'en 1889. En 1900 10 tonnes de minerais ont été expédiées à Frisco, la station de chemin de fer la plus rapprochée, mais encore distante de la mine de 85 milles.

Eng. et Min. Journ. Mars 1902.

FABRICATION
DE SOUDE ÉLECTROLYTIQUE
AU CANADA

(*Imperial Institute Journal*, juin 1902).

Depuis quelques années, l'attention s'est portée sérieusement sur l'application des méthodes électrolytiques à la production des produits chimiques et des métaux, surtout dans les pays qui possèdent d'abondantes sources de pouvoir hydraulique, tels que la Suisse et l'Allemagne du Sud, ou la fabrication électrolytique de l'alcali a été établie avec succès.

En Amérique, fonctionne depuis plusieurs années, une fabrique d'alcali qui utilise l'électricité développée par les chutes du Niagara et tout récemment un nouvel établissement s'est créé à Sault Sainte Marie dans l'Ontario pour utiliser le pouvoir moteur fourni par les chutes du fleuve St. Marie. Une description de cette installation canadienne a été donnée par Mr. B. E. F. Rhodin au cours d'une réunion de la section canadienne de la Société des industries chimiques et a paru dans le numéro ordinaire du Journal de cette société (15 Avril 1902).

Les méthodes actuellement en usage pour l'électrolyse du chlorure de sodium sur une grande échelle, sont de deux sortes ; à savoir celles qui emploient une électrode de mercure qui sert aussi à séparer le sodium métallique dès que celui-ci se forme, ce qui empêche la recombinaison ; et celles qui sont basées sur la différence des poids spécifiques de la solution de chlorure de sodium introduite dans l'appareil à décomposition et la solution de soude formée par son électrolyse qui empêche le mélange des deux produits.

Le procédé canadien essaye, et selon toute apparence avec un véritable succès, de combiner les avantages de ces deux systèmes ; il emploie une cathode de mercure et une série de piles à écoulement dans lesquelles la solution de soude parvient à une certaine densité déterminée et l'on obtient, comme c'est généralement le cas pour le procédé au mercure, une soude complètement exempte de chlorure de sodium.

L'installation consiste en 120 piles dont le rendement est de 9 tonnes 241 livres de chlorure de chaux et 4 tonnes 565 livres de soude caustique par jour, soit une quantité suffisante pour répondre actuellement à toute la demande de ces produits au Canada.

On ne donne pas de détails sur le prix des matières premières à l'usine, mais le prix de l'électricité développée par les chutes s'élève à 0,068 deniers pour une livre de soude fabriquée.

Au cours de la discussion qui a suivi la lecture de cette communication, le Professeur Lang et Mr. Bain ont attiré l'attention sur les avantages que présentaient les procédés Leblanc et Solway pour la fabrication de

l'alcali sur les méthodes électrolytiques, puisque les premiers produisaient beaucoup moins de chlore et, par conséquent, ne tendaient pas à dépasser la demande de chlorure de chaux sur le marché, comme ce serait le cas si les méthodes électrolytiques venaient à être employées d'une façon courante ; supprimant ainsi une source de profits au fabricant d'alcali dont les bénéfices sont déjà bien réduits.

EXPLOITATION DES MINES D'OPALES
AU QUEENSLAND

(*Imperial Institute Journal*, Juin 1902)

On a trouvé des opales dans des localités très éloignées les unes des autres dans les régions ouest et sud-ouest de l'intérieur du Queensland.

On les exploite dans trois districts situés à peu près à égale distance (500 milles environ) de la côte du Pacifique et séparés entre eux par des centaines de milles nord ou sud.

Dans de semblables conditions, l'exploitation de l'opale est une industrie peu prospère, car dans la saison sèche, on ne peut se procurer de l'eau même pour boire, qu'à plusieurs milles des mines.

Ce sont surtout des aventuriers qui s'occupent de l'exploitation, ils font alterner l'extraction de l'opale avec la tonte des moutons, la chasse aux kangourous, certains travaux dans les stations et s'ils sont favorisés par des pluies modérées et une chance suffisante, cette industrie est pour eux une source de bénéfices élevés.

La valeur de la production d'opale au Queensland de 1890 à la fin de 1901 s'est élevée à environ 116 000 livres sterlings. Les experts estiment que la gemme elle-même est incomparable de dureté et de brillant et peut rivaliser avec les plus beaux spécimens d'opale hongroise.

Dans les champs d'opale du sud, près de Thargomindah, on trouve la gemme dans les terrains d'alluvions, mais dans les localités situés plus au nord, on la rencontre dans les roches des terrains qui forment la ligne de partage des eaux. Dans ces districts du nord, les veines ou blocs d'opale sont recherchés par des sondages à ciel ouvert. On n'emploie aucune machine et la gangue est amenée à la surface dans des godets en cuir vert.

Par suite de l'énorme distance qui sépare les champs d'opale de la côte et du caractère intermittent de l'exploitation en raison aussi des opérations qui ne se font que sur une petite échelle, le gouvernement n'a accordé , jusqu'ici, qu'une faible attention à cette industrie et l'on ne possède que des données insuffisantes sur la formation de la gemme.

Un acheteur d'opale a récemment visité les champs d'opales et le Journal « The Queenslander » a donné le récit de ses observations et de ses expériences (Janvier 1902).

Il a reconnu que les opérations étaient entravées dans une très grande mesure par le manque d'eau. Mais puisqu'il existe de précieuses ressources d'eau souterraines, il propose que le Gouvernement fasse creuser des puits.

A Jundah, par exemple, ou sont actuellement employés quarante hommes, on estime que si l'on construisait trois ou quatre puits, on rendrait possible l'accès d'une grande étendue de pays capable de faire vivre trois ou quatre cents hommes.

Dans les mêmes conditions, le vaste district d'Eurongella et d'Eromanga qui fait vivre 100 à 120 hommes pourrait en employer 1000.

L'importance de l'industrie de l'opale est démontrée par le fait qu'il y a des terrains producteurs d'opale sur une étendue de milliers de milles dans le Queensland occidental ; toutefois, par suite de la sécheresse, la plus grande partie de ces terrains est encore intacte.

BIBLIOGRAPHIE

La librairie Gauthier-Villars (55, quai des Grands-Augustins), vient de publier, comme chaque année, l'*Annuaire du Bureau des Longitudes* pour 1903.— Ce petit volume compact contient, comme toujours, une foule de renseignements indispensables à l'ingénieur et à l'homme de Science. Parmi les Notices de cette année, signalons tout spécialement celle de M. R. Radau, sur **Les étoiles filantes et comètes** celle de M, J. Janssen, **Science et poésie**, et enfin les Discours prononcés aux obsèques de M M. Faye et Cornu. In-16 de près de 850 pages avec figures : 1 fr. 50 (franco, 1 fr. 85),

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière

LE COMITÉ DE L'ASSOCIATION DES ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE DE CHIMIE INDUSTRIELLE de LYON
a l'honneur d'informer Messieurs les industriels qu'il est en mesure de leur procurer des **chimistes analystes, chimistes de recherche** ou **de fabrication** dans la plupart des branches de l'industrie chimique.

Il les prie de vouloir bien adresser leurs demandes à **M. POQUILLON, Président de l'Association, 250, Cours Lafayette, LYON.**

(*Mercure Scientifique*, p. 107)

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE

MARS 1903

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE FÉVRIER 1903

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE MARS 1903

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

MANUFACTURE DE CAOUTCHOUC
Michelin et Cie
Barbier & Daubrée 1832 - J. G. Bideau & Cie 1867
CLERMONT-FERRAND
Caoutchouc durci
Courroies de Transmission
NOTRE MAISON FABRIQUE SPÉCIALEMENT DEPUIS 1832
des Caoutchoucs de Première Qualité pour l'Industrie

INDUSTRIE DU GAZ ET DU PÉTROLE
EN ALLEMAGNE

(*J. f. Gasbeleucht*, 1901, 44, [41] 751-755.)

La Compagnie allemande du gaz et des eaux a adressé le 31 décembre 1900, un mémoire au Conseil fédéral de l'Allemagne, en vue d'obtenir la libre importation de l'huile minérale pour la fabrication du gaz d'eau carburé.

Le mémoire attirait l'attention sur le fait que le Conseil avait le pouvoir, en vertu de l'article 29, § 1, des lois de douanes, de laisser passer libre de droits, l'huile minérale destinée aux usages industriels autres que la préparation du pétrole d'éclairage ou combustible.

Il rappelait ensuite que la récente augmentation du prix du charbon à gaz rendait désirable l'adaption de procédés nouveaux pour la fabrication du gaz d'éclairage autres que le procédé par le gaz de charbon.

Parmi ces procédés, celui de la fabrication du gaz d'eau carburé a été adopté en Amérique, en Angleterre et en Belgique, où on peut se procurer des huiles minérales résiduelles à bas prix et exemptes de droits.

En Allemagne, le tarif des droits de douanes, actuellement en vigueur, impose sur ces pétroles résiduels un droit d'importation de 6 à 10 marks les 100 kilogrammes, suivant la densité et comme il n'existe pas de succédané indigène satisfaisant, la fabrication du gaz d'eau carburé se trouve ainsi rendue impossible.

Les résidus, c'est-à-dire les pétroles qui conviennent à cette fabrication, sont les produits secondaires qui résultent de la préparation de l'huile à brûler par le pétrole brut et qu'on trouve principalement en Amérique et en Russie et aussi dans la Galicie et en Roumanie. Depuis quelques années, la Galicie en a fourni de grandes quantités qui ont passé par l'Allemagne pour aller en Belgique afin d'y être employées à la fabrication du gaz d'eau carburé. Jusqu'ici, toutefois, des droits de douane élevés ont empêché l'emploi de ces huiles minérales résiduelles en Allemagne.

La proportion des huiles résiduelles ou lourdes qu'on obtient du pétrole brut, varie suivant l'origine de ce dernier ; voici celles des principales variétés : Pensylvanie, 10-20 ; Ohio, 35-50 ; Bakou, 36-60 ; Galicie, 30-45 et Roumanie, 25-35.

On en consomme de grandes quantités comme combustible et on en emploie une certaine partie dans la fabrication des huiles lubrifiantes et de la paraffine. En Amérique, cependant, on en emploie une telle quantité pour la fabrication du gaz d'eau carburé que, dans nombre de villes, ce gaz remplace le gaz de charbon. En Europe, et surtout en Angleterre, on emploie de grandes quantités de pétroles résiduels-américains ou russes pour la fabrication du gaz d'eau, mais les pétroles résiduels provenant des distilleries galiciennes et roumaines sont actuellement employés comme combustible au lieu de production. Le rendement annuel en Alsace et dans le Hanovre s'élève à 26 000 tonnes métriques de pétrole ; mais il ne paraît pas devoir augmenter et on n'a pas en perspective d'autres sources de production de pétrole allemand indigène. Les résidus ou pétroles à gaz qui s'élèvent à environ 120 000 tonnes métriques par an, proviennent de la fabrication du pétrole à brûler, etc., obtenu avec le lignite, dans la Saxe-Thuringe et à Messel, mais ces pétroles résiduels sont presque entièrement employés pour la fabrication du gaz de pétrole pour l'éclairage des voitures.

En dépit de ces circonstances si défavorables pour la production du gaz d'eau carburé, le procédé a été récemment adopté à Hambourg, à Brême et à Posen, mais il ne peut se répandre davantage en Allemagne, par suite de l'insuffisance de la production indigène et des droits élevés que payent les huiles importées.

A Königsberg et à Erfurt par suite de la difficulté de se procurer des pétroles résiduels, le gaz d'eau a été carburé par l'addition de vapeur de benzol, mais on ne peut employer un gaz de ce genre que dans une proportion restreinte, en l'adjoignant au gaz de charbon, à cause de la tendance du benzol à se condenser et à amener l'obstruction des conduits pendant la saison froide, période où la demande de gaz est la plus grande.

Le mémoire fait ensuite remarquer que les intérêts des marchands de pétrole lampant et ceux de l'industrie indigène du pétrole n'auraient aucunement à souffrir de la suppression des droits de douane sur les *résidus de pétrole destinés à la fabrication du gaz* d'eau carburé et qu'il serait facile d'empêcher ces résidus d'être employés à un autre usage.

Les résidus pourraient être définis, de façon à éviter la confusion avec les pétroles à brûler et les pétroles lubrifiants, comme ayant une densité supérieure à 0,830 à 15° et un point d'inflammation audessus de 70° C.

Le mémoire demandait que ces pétroles entrassent en franchise lorsqu'ils étaient destinés à être employés dans les usines à gaz en Allemagne.

Le pétrole est employé pour l'éclairage des wagons, des phares, des balises, des bouées ; mais les droits de douane sur l'huile minérale importée empêchent son usage de se répandre davantage en Allemagne. Cette taxe qui protège ostensiblement le petit groupe des producteurs de pétrole en Allemagne s'élève à 6 marks pour toutes les huiles minérales, à l'exception du pétrole d'éclairage pour lequel elle est de 10 marks les 100 kilogrammes, y compris le poids des barils.

Si le pétrole est importé par grandes quantités, le droit est augmenté de 25 %, calculé selon le tarif mentionné plus haut, d'après le poids net du pétrole, comme réduction sur le poids des barils. Le pétrole ayant une densité supérieure à 0,830 est classé dans la catégorie des pétroles d'éclairage et comme celle des pétroles de gaz bon marché excède cette limite, ils sont soumis à un droit plus élevé. C'est pourquoi, alors qu'on pouvait se procurer les résidus de pétrole convenant à la fabrication du gaz à raison d'environ

3 marks et demi les 100 kilogrammes en 1898, le droit de douane s'élevait à 12 marks et demi, soit trois à quatre fois leur valeur. En 1898, les pétroles de gaz allemands coûtaient 8 marks, mais ils se vendent maintenant de 12 à 14 marks et sont inférieurs pour la fabrication du gaz aux résidus de pétrole étrangers qui valent actuellement de 4 à 5 marks les 100 kilogrammes, droits non compris.

Les chemins de fer de l'Etat d'Allemagne emploient environ 12 000 tonnes métriques de pétrole à gaz par an pour fabriquer du gaz de pétrole et il est hors de doute qu'ils payent actuellement un droit de 7 à 8 marks les 100 kilogrammes, c'est-à-dire plus que si les résidus de pétrole étrangers étaient admis en franchise et entraient ainsi en concurrence à conditions égales avec les produits indigènes. L'élévation récente du prix du pétrole a presque ruiné les usines à gaz de pétrole allemandes qui ont passé contrat pour la fourniture du gaz puisque, malgré que le prix des pétroles étrangers ait augmenté seulement d'un mark et demi, les pétroles allemands, par suite des droits protecteurs, ont atteint au moins le prix de 8 marks les 100 kilogrammes.

Actuellement, on peut se procurer en Allemagne le pétrole d'éclairage qui paye le droit d'importation le moins élevé, soit 7 marks et demi les 100 kilogrammes nets, au prix de 16 marks ; c'est arrivé à ce prix qu'il entre en concurrence pour la fabrication du gaz avec les pétroles de gaz, d'une moindre valeur intrinsèque, de production indigène et les résidus de pétrole étrangers qui payent le droit d'importation le plus élevé.

Un droit modéré de 2 à 3 marks sur ces résidus pourrait être justifié comme protégeant la production du pays ; mais comme les autres produits de cette industrie atteignent de bons prix, il semble inutile de protéger le pétrole à gaz en imposant les résidus importés.

Les usines à pétrole allemandes arrivent à réaliser de bons dividendes, tandis que les usines à gaz de pétrole où sont placés des capitaux aussi forts et qui emploient autant d'ouvriers, voient leur industrie entravée par les droits sur le pétrole à gaz importé et devenir beaucoup moins prospère que les usines similaires des autres pays. De plus, on a un besoin urgent de pétrole à bon marché pour la fabrication du gaz d'eau carburé. En réalité, on n'importe pas actuellement en Allemagne de pétrole classé dans la catégorie des pétroles d'éclairage ; par conséquent, la suppression des droits d'importation sur le pétrole importé pour cet usage, ne porterait pas grand préjudice aux douanes pour ce qui leur revient de ce chef.

EXPORTATIONS DE CAOUTCHOUC
DE LA COTE D'OR

(*Colonial Office. Annual Series*, 344).

Le tableau comparatif ci-dessous donne les quantités et la valeur du caoutchouc exporté de cette colonie pendant les trois dernières années et accuse une notable diminution en 1900, due en partie aux troubles de l'Ashanti.

Pays	Quantités		
	1898	1899	1900
	Livres	Livres	Livres
Royaume-Uni	5 380 755	5 249 541	3 063 657
Allemagne	600 000	322 414	322 009
Autres pays	3 429	599	56 774
Total	5 984 184	5 572 554	3 442 440

Pays	Valeur		
	1898	1899	1900
	Livres sterling	Livres sterling	Livres sterling
Royaume-Uni	495 502	522 854	292 257
Allemagne	55 910	32 836	32 445
Autres pays	255	41	3 451
Total	551 667	555 731	328 156

LE PLOMB ET LE ZINC
AUX ÉTATS-UNIS

(*Foreign Office Annual Series*, N° 2763).

La production de plomb aux États-Unis a été d'environ 265 000 courtes tonnes.

Le Colorado et le Missouri accusent une augmentation de rendement. Le Missouri est le principal centre producteur de plomb mou. Les mines sont situées au sud-est de l'État et occupent un espace de 30 milles sur 3 milles.

Le minerai est de la galène et la production a été d'environ 50 000 tonnes évaluées à 800 000 livres.

Au sud-ouest du Missouri, on trouve le plomb dans le minerai de zinc.

La production de zinc accuse un léger accroissement sur les 123 381 tonnes obtenues en 1900. Le district du Joplin, le Missouri sud-ouest et le Kansas sud-est ont fourni environ 63 % du total.

Le minerai de zinc donnant à l'essai 60 % s'est vendu à 4 livres, 19 schillings et jusqu'à 5 livres 3 schillings la tonne ; les propriétaires de mines s'efforcent d'obtenir du minerai à titre élevé, celui-ci étant d'une vente plus facile,

Certains minerais ont un titre élevé dans les pyrites et on essaye actuellement avec succès des séparateurs magnétiques.

Une grande activité règne dans le district du Joplin et on se livre à des explorations sérieuses pour découvrir du minerai. Une certaine quantité de minerai a été exportée aux États-Unis et l'on compte qu'on pourra exporter jusqu'à 50 000 tonnes en 1902.

Le Commerce de la France pendant le 2e semestre de 1902

IMPORTATION DES PRODUITS CHIMIQUES EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances. —	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. Francs.
Brome	52.800	63.800	293.000
Bromures	2.700	2.700	13.000
Iode brut ou raffiné	40.400	37.500	234.000
Iodures et iodoforme	600	900	6 000
Phosphore blanc	151.600	5.300	202 000
Acides acétique	524 000	765 800	28.000
arsénieux	654.700	524 900	283.000
borique	258.200	435.300	102.000
chlorhydrique	2.777.500	1.910.600	111.000
citrique liquide (jus de citron naturel ou concentré)	2.760.100	2.304.000	1.407.000
citrique cristallisé	1.200	1.300	3.000
gallique cristallisé	5.100	5 500	29.000
nitrique	1.407.500	967.700	281.000
oléique	2.645.200	4.163.700	1.005.000
oxalique	840.700	762.000	546.000
stéarique	2 773.700	3.361.800	2.343 000
sulfurique	7.840.300	5.422.600	312.000
tannique	323.200	194.100	442.000
tartrique	88.600	43.400	37.000
Extrait de châtaignier, etc.	2.312.800	2.536.600	317.000
Oxydes de cobalt safre, smalt et azur	69.900	72.400	187.000
de cobalt pur	9 800	8 500	143.000
de cuivre	158.700	164.100	174.000
d'étain	42.600	30.300	117.000
de fer	1.058.700	995.800	147.000
de plomb	1.466.800	1.427.700	651.000
d'urane	25.300	25.300	503.000
de zinc	2.294.500	1.334 800	10.230 000
Bioxyde de baryum... Fr.	648.600	484.100	572.000
Ammoniaque (alcali volatil)	152.900	148.800	26.000
Potasse et **Carbonate** de potasse	1.575.600	2.616.700	693.000
Cendres végétales vives ou lessivées	89.800	45.000	3.000
Salin de betteraves	1.721.500	975.000	258.000
Soude caustique	1.095.900	1.085.400	154.000
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) brute	95.200	34.400	—
raffinée, Sel de soude	3.443.300	4.794.200	18 000
raffinée, Cristaux de soude	197.200	84.200	1.000
Natron	46.900	44.000	1.000
Bicarbonate de soude	148.800	314.700	26.000
Sels de soude non dénommés	824.500	494.100	64.000
Sel marin, sel de saline et sel gemme bruts ou raffinés autres que blancs	39.934.300	35.010.500	481.000
raffinés blancs	589.600	268.900	11.000
Sels ammoniacaux bruts	15.189.900	9.235.100	4.069.000
raffinés	391.300	419.900	338.000
Sels d'étain	17.700	17.300	30.000
Sels de plomb, produits chimiques et couleurs à base de plomb non dénommés	219.700	118.900	142.000
Acétate de plomb	26.700	52.000	15.000
Alcool méthylique	630.200	68.000	441.000
Alumine anhydre	100	100	—
Alun d'ammoniaque ou de potasse	79.800	89.400	4.000
Alunite calcinée ou moulue	1.500	500	—
Hydrate d'alumine	10 500	12.000	3.000
Borax mi-raffiné ou raffiné	142.700	136.800	53.000
Borate de chaux	3.471.700	342.300	521.000
Carbonates de magnésie	150.300	183.100	78.000
de plomb	2.335.900	1 925.200	1.045.000
Permanganate de potasse	143.400	102.700	152 000
Chlorures de chaux	3.495.600	2 372.300	405.000
de potassium	11.172.800	14.096.100	1.836 000
Chromates de plomb	31.500	46.100	32.000
de potasse et de soude	2.888.800	2.789.500	1.917 000
Éther acétique et sulfurique	14.500	1.900	20.000
Chloroforme	4 100	1.100	3 000
Collodion	8.500	4.500	12.000

EXPORTATION DES PRODUITS CHIMIQUES FRANÇAIS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations. —	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. Francs.
Brome	4.200	3.200	1 000
Bromures	16.200	13.600	29.000
Iode brut ou raffiné	14.600	12.200	19.000
Iodures et iodoforme	34.500	57.200	289.000
Phosphore blanc	94.700	136.200	281.000
Phosphore rouge	49 100	68.700	311.000
Acides acétique	598 000	559.600	87.000
arsénieux	18.000	6 400	4.000
borique	488.000	472.700	214.000
chlorhydrique	1.898.400	1.978.800	94 000
citrique liquide (jus de citron naturel ou concentré)	238.300	187.200	121.000
citrique cristallisé	134.600	123.100	339.000
gallique cristallisé	100	200	1 000
nitrique	1.281.000	957 600	255 000
oléique	4.428.800	4.547 000	774.000
oxalique	4.700	5.600	3 000
stéarique	3.332 500	2.942.200	1.349.000
sulfurique	3.849.300	3.766.700	190.000
tannique ou tannin	334 500	59.400	429.000
tartrique	463.500	451.000	896.000
Extraits de châtaignier ou autres sucs tannins extraits des végétaux	35.861.800	33.765 500	6.018.000
Oxydes de cobalt safre, smalt et azur	11 900	11.400	31.000
de cobalt pur	3.600	3.900	77.000
de cuivre	57 800	37.300	17.000
de fer	128.100	133.800	17.000
de plomb	2.036.400	1 902.600	202.000
de zinc	2.122.500	1.900.900	1.003 000
Bioxyde de baryum	10.500	2.400	10.000
Ammoniaque (alcali volatil)	114.800	149 700	18.000
Magnésie calcinée	38.400	36.600	48.000
Potasse et **Carbonate** de potasse, Angleterre	3.047.900	2.870.200	
Belgique	8.860.700	6 524.100	
Autres pays	669.400	544.500	
TOTAUX	12.578.000	9.938.800	4.515.000
Cendres végétales vives ou lessivées	40.300	24.700	1.000
Salin de betterave	1.304 400	278.300	157 000
Soude caustique	11.612.600	11.315.500	2.666.000
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) brute	10.647.600	1.500.400	453.000
raffinée, Sel de soude	42.077.000	45.702.700	3.766.000
raffinée, Cristaux de soude	2.631.800	3.252.800	147.000
Natron	60.700	52.600	2.000
Bicarbonate de soude	303.300	408.700	57.000
Sels de soude non dénommés	894.900	1.116.100	70.000
Sel marin, sel de saline et sel gemme bruts ou raffinés autres que blancs	120.191.100	131.785.100	1.712.000
raffinés blancs	37.051.500	39.870.100	922.000
Sels ammoniacaux bruts	1.905.800	3.939.200	500.000
raffinés	383 300	617.100	331 000
Sels de cobalt	1.500	7.900	26.000
d'argent	6.900	4.500	191.000
d'étain	18.600	24.700	32.000
de plomb, pr. chim. et coul. à base de plomb non dénom.	413.400	185.300	68.000
Acétates de cuivre brut	341.500	124.500	352.000
de cuivre raffiné, en poudre	149.200	89.100	201.000
de cuivre cristallisé	192.500	236.800	347.000
de fer (Voir Pyrolignites.)			
de plomb	365.700	81.700	9.000
de soude	386.700	321.600	103.000
Alcool méthylique	115.600	127.900	65.000
Alumine anhydre	—	—	—
Alun d'ammon. ou de potasse	266.400	282.300	30.000

Importation (Suite).

Marchandises et provenances.	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Glycérine	401.900	624.400	68.000
Nitrates de potasse	1.747.700	873.900	789.000
Nitrates de soude, Chili	203.780.400	229.923.000	
Nitrates de soude, Autres pays	148.100	51.400	
Totaux	203.928.500	229.974.400	46.873.000
Oxalate de potasse	102.700	149.200	96.000
Silicate de soude ou de potasse	81.100	77.200	7.000
Sulfates d'alumine	2.233.400	2.312.400	222.000
Sulfates de cuivre	22.920.100	15.814.700	10.023.000
Sulfates de fer	16.800	45.100	1.000
Sulfates de magnésie calciné	2.252.800	1.847 200	153.000
Sulfates de potasse	1.808.200	2.892 900	398.000
Sulfates de soude	2.327.700	1.485.900	2.000
Sulfate et autres sels de quinine	900	800	—
Sulfite et bisulfite de soude	300.600	169.800	34.000
Hyposulfite de soude	89.900	64.400	16 000
Sulfure d'arsenic	135.300	115.000	77.000
Sulfure de mercure, en pierres	200	700	—
Sulfure de mercure, pulvérisé	24 600	24 600	154.000
Tartrates de potasse, Lie de vin	6.753.400	6.385.700	1 477.000
Tartrates de potasse, Tartre brut	2.082.600	2.723.600	2.531 000
Tartrates de potasse, Cristaux de tartre	86.600	90.100	125.000
Tartrates de potasse, Crème de tartre	11.100	83.000	15.000
Prussiates de potasse et de soude	121.200	134 300	122.000
Superphosphates de chaux	69.200.400	71.337.200	3.286.000
Engrais chimiques	50.522.600	98.851.300	3.022.000
Produits dérivés du goudron de houille, Produits obtenus directement par la distillation du goudron de houille	30.872.000	32.901.500	4.009.000
Produits dérivés du goudron de houille, Produits dérivés des produits de la distillation de la houille	2.199.200	1.803.500	6.831.000
Celluloïd brut en masse, en plaques ou en feuilles	111.700	141.200	594.000
Produits chimiques non dénommés, à base d'alcool	75.500	57.700	1.664 000 / 360 000
Produits chimiques non dénommés, autres	12.664.700	11.928.100	1.114.000 / 6.088.000

IMPORTATION DES TEINTURES PRÉPARÉES ET DES COULEURS EN FRANCE

(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Cochenille	350.000	291.900	855.000
Kermès animal	1.000	1.100	1.000
Indigo. Indes anglaises	317.800	381.000	
Indigo. Autres pays	355.800	313.800	
Totaux	673 600	694 900	5.498.000
Indigo-Pastel, indigue, inde-plate et boules de bleu	100	200	—
Cachou en masse	2.331.800	3.728.800	1.110.000
Rocou préparé	94.700	171.200	57.000
Orseille préparée, humide en pâte	300	600	—
Orseille préparée, sèche (Cudbéard ou extraits)	8.500	10.800	13.000
Extraits de bois de teintures et d'autres espèces tinctoriales, Garancine	200	100	—
Extraits …, Autres, Noirs	208.600	198.100	201.000
Extraits …, Autres, Rouges	64.000	70.600	67.000
Teintures dérivées du goudron de houille, Acide picrique	2.400	—	6.000
Teintures …, Alizarine artificielle	191.000	198.900	734.000
Teintures …, Autres	1.621.100	1.299.200	5.162.000
Outremer	140.100	192.200	143.000
Bleu de Prusse	85.000	72.700	162.000

Exportation (Suite).

Marchandises et destinations	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Alunite calcinée ou moulue	—	—	—
Borax. brut	625.000	154.400	143.000
Borax. mi-raffiné ou raffiné	559 100	619 600	210.000
Borate de chaux	26.300	12 400	4.000
Carbonates de magnésie	26.700	37.300	10.000
Carbonates de plomb	2.653.000	2.359.300	207.000
Chlorates de potasse	4.292.900	2.724.600	444.000
Chlorates de soude, de baryte et autres	981.900	962.900	966.000
Permanganate de potasse	8.200	5 600	4 000
Chlorures de chaux	18.595.100	15.396.700	3.695 000
Chlorures de magnésium	48.900	24.300	3.000
Chlorures de potassium	716 300	1.035.800	54.000
Chromates de plomb	2.800	17.000	3.000
Chromates de potasse et de soude	42.800	12.300	18 000
Éther acétique et sulfurique	37.500	48.000	53.000
Chloroforme	8.500	4.000	13.000
Collodion	4.800	4 200	4.000
Glycérine	7.583.900	7.930 100	8.404.000
Kermès minéral	191.600	231 500	326.000
Nitrates de potasse	890.700	1.298.500	352.000
Nitrates de soude	9.176.900	5.803 600	2.090.000
Oxalate de potasse	2.000	3 700	1.000
Pyrolignites de fer	378 900	329.100	19.000
Pyrolignites de plomb	442.000	178.900	—
Pyrolignites de chaux	36.900	10.300	7.000
Silicates de soude ou de potasse	3.900	105.700	38.000
Sulfates d'alumine	25.800	21.000	2.000
Sulfates de cuivre	2.433 100	2.816.400	711 000
Sulfates de fer	1.463.500	1.203.500	59.000
Sulfates de magnésie calcinée	723.800	619.300	46.000
Sulfates de potasse	1.177.300	757.800	259.000
Sulfates de soude	24.314 700	18.175.700	1.102 000
Sulfates de zinc	31.600	17.000	4 000
Sulfate et autres sels de quinine	70.500	34.600	3.540.000
Hyposulfite de soude	35.800	62.000	6.000
Sulfure de mercure pulvérisé	23.000	5 800	35 000
Tartrates de soude, Lie de vin	1.261.600	1.664.000	269.000
Tartrates de soude, Tartre brut	6.538.800	7.046.200	8.468.000
Tartrates de soude, Cristaux de tartre	16.600	147.700	25.000
Tartrates de soude, Crème de tartre, Angleterre	2.280 900	2.288.000	
Tartrates de soude, Crème de tartre, Autres pays	1.691.100	1.926.100	
Totaux	3.972.000	4.214.100	6.432 000
Tartrates de soude, Autres	1.800	14.000	4.000
Prussiates de potasse et de soude	558.300	652 300	704 000
Superphosphate de chaux	133.376.900	99.884.200	7.791.000
Engrais chimiques	109.840.400	94.296.300	6.582.000
Produits chimiques dérivés du goudron de houille, Produits obtenus directement par la distillation du goudron de houille	3.163.300	3.614.900	408.000
Produits chimiques dérivés du goudron de houille, Produits dérivés des produits de la distillation de la houille	246 500	324 600	454.000
Celluloïd brut	204.200	140.600	1.444.000
Produits chimiques non dénommés, à base d'alcool	46.800	33.500	369.000
Produits chimiques non dénommés, autres	13.025.500	12.921.200	6.160.000

EXPORTATION DES TEINTURES PRÉPARÉES ET DES COULEURS FRANÇAISES

(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Cochenille	311.200	277.900	757.000
Kermès animal	500	1.400	1.000
Indigo	337.400	417.200	2.061.000

Importation (Suite).

Marchandises et provenances	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Carmins communs	1.500	1.800	8.000
Carmins fins	200	100	6.000
Vernis. à l'alcool	20.100	19.300	39.000
Vernis. à l'essence, à l'huile ou à l'essence et à l'huile mélangées	1.221.000	1.154.600	1.585.000
Encre à dessiner en tablettes	2.100	2.700	21.000
Encre à écrire ou à imprimer	166.100	124.200	198.000
Noir d'imprimeur en taille-douce	7.000	7.400	11.000
Noir d'Espagne et de fumée	1.230.300	1.345 200	569.000
Noir minéral naturel	306.000	315.100	42.000
Crayons simples en pierres	76.200	83.600	67.000
Crayons composés à gaine de bois	104.600	129.300	278.000
Mines pour crayons (noires et de couleur)	800	1.100	1.000
Charbons préparés pour éclairage électrique	92.600	94.500	160.000
Ocres broyées ou autrement préparées	456.100	514.000	26.000
Terres de Cologne, de Cassel, d'Italie, de Sienne et d'Ombre	209.700	299.500	38.000
Verts de Schweinfurt et verts métis, cendres bleues ou vertes	22.100	18.100	17.600
Verts de montagne, de Brunswick, et autres verts résultant du mélange du chromate de plomb et du bleu de Prusse	87 800	88.900	30 000
Talc pulvérisé	3.586.900	3.689.400	176.000
Couleurs broyées à l'huile	338.000	281.800	30.000
Couleurs en pâte, préparées à l'eau pour papiers peints	86.600	89.800	17.000
Bronze en poudre ou en paillettes, brocart et produits assimilés au brocart	86.300	98.100	359 000
Couleurs non dénommées. Fr.	3.679.200	2.459.800	1.382.000

IMPORTATION DES TEINTURES
ET TANNINS
EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Garance en racine, moulue ou en paille	223.600	305.100	100 000
Curcuma en racine	375.500	483 200	225.000
Curcuma en poudre	2.800	2.700	2.000
Quercitron	880.100	938.900	106.000
Lichens tinctoriaux	275.600	229.200	96.000
Écorces à tan, moulues ou non — Belgique	810.700	736.000	
Algérie	3.118.900	2.844.700	
Autres pays	1.241.700	1.077.800	
Totaux	5.171.300	4.658.500	545.000
Sumac, Fustet et épine-vinette — Écorces, feuilles et brindilles — Italie	4.886.700	4.987.900	
Autres pays	968.400	296.700	
Totaux	5.855.100	5.284.600	1.288.000
moulus — Italie	3.270.900	3.925.800	
Autres pays	656.900	150.500	
Totaux	3.927.800	4.076.300	942.000
Noix de galle et avelanèdes entières ou concassées ou moulues — Turquie	2.209.700	2.312 200	
Autres pays	3.523.800	2.858.300	
Totaux	5.733.500	5.170.500	8.771.000

Exportation (Suite).

Marchandises et destinations	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Indigo-Pastel, indigue, inde plate et boules de bleu	56.100	87.800	59.000
Cachou en masse	451.900	433.300	46.000
Rocou préparé	80.200	98.700	48.000
Orseille préparée — humide en pâte	31.300	34.500	15.000
Orseille préparée — sèche (cudbéard ou extrait)	11.800	21.900	18 000
Extraits de bois de teinture et d'autres espèces tinctoriales — Garancine	77.300	106.900	76.000
Autres — Allemagne	7.550.100	5.944.600	
Belgique	2.532.700	2.368.600	
Angleterre	2.157.000	1.429 600	
États-Unis	361.800	437.700	
Autres pays	5.029.800	4.603.800	
Totaux	17.631.400	14.784 300	13.357.000
Teintures dérivées du goudron de houille — Acide picrique	2.700	1.100	5.000
Alizarine artificielle	7 600	7.300	—
Autres	885.400	824.100	743.000
Outremer	1.149.300	1.188.500	1.230.000
Bleu de Prusse	89.200	53 100	147.000
Carmins communs	4.900	6.600	20.000
Carmins fins	7.100	6.500	170 000
Vernis à l'alcool	148.500	129 200	352.000
Vernis à l'essence, à l'huile ou à l'essence et à l'huile mélangées	1.559 500	1.329.000	1.353.000
Encre à écrire ou à imprimer	1.829.600	1.910.900	2.821.000
Noir d'ivoire	900	1.300	1.000
Noir d'imprimeur en taille-douce	200	100	—
Noir de fumée	492.300	431.500	222.000
Noir minéral	78.500	62.600	10.000
Crayons composés à gaine de bois	51.200	46.300	105.000
Charbons préparés pour l'éclairage électrique	662.000	624.000	1.166.000
Ocres broyés ou autrement préparés	21.760.700	22.482.000	1.305.000
Verts de Schweinfurt et vert métis, cendres bleues ou vertes	48.300	30.600	43.000
Verts de montagne, de Brunswick et similaires	26.200	49.900	9.000
Talc pulvérisé	3.848.000	7.457.000	227.000
Couleurs fines pour tableaux	800	6.000	6.000
Couleurs broyées à l'huile	3.249.100	2.428.400	1.260.000
Couleurs en pâtes, préparées à l'eau, pour papiers peints	294.400	323.700	156.000
Couleurs bronze en poudre ou en paillettes, brocart ou produits assimilés au brocart	4.100	51.400	16.000
Couleurs non dénommées	445.300	314 000	423.000

EXPORTATION FRANÇAISE DES TEINTURES
ET TANNINS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Garance en racine moulues ou en paille	35.100	19.300	18.000
Curcuma en racine	102.100	104 500	61.000
Curcuma en poudre	6.500	2.600	4.000
Quercitron	21.400	27.900	3.000
Lichens tinctoriaux	52.800	17.800	18.000
Écorces à tan, moulues ou non — Belgique	7.454.800	9.683.600	
Allemagne	19.927.700	19.102.300	
Suisse	5.739.800	4.377.600	
Autres pays	4 389.600	4.117.600	
Totaux	37.511.900	37.281.100	4.169.000

Importation (Suite).

Marchandises et provenances —	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Libidibi et autres gousses tinctoriales	257.200	1.376.400	3.000
Safran. Espagne	95.600	105.700	
Safran. Autres pays	500	1.400	
Totaux	96.100	107.100	4.302.000
Autres teintures et tannins.	869.400	855.900	47.000

IMPORTATION DES HUILES, GOMMES

RÉSINES ET ESPÈCES MÉDICINALES EN FRANCE

(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances —	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Huiles fixes pures — d'olive. — Espagne	17.228.400	6.479.400	
Italie	8.529.700	5.705.800	
Algérie	6.096 000	3.767.000	
Tunisie	5.241.100	9.632 200	
Autres pays	830 000	3.003.200	
Totaux	37.925.200	28.587.600	14.344.000
de palme. — Côte oc. d'Af	13.188.400	11.973.700	
Poss. angl. d'Af. (Partie occid.)	10.806.300	9.369.400	
Autres pays	3.425.400	2.316.600	
Totaux	27.420.100	23.659.700	9.472.000
de coco, de touloucouna, d'illipé et de palmiste	4.740.400	5.116 400	1.846.000
de ricin et de pulghère	19.500	7.400	1.000
de lin	1.600.700	1.732.500	346.000
de ravison	2.300	3 900	1.000
de coton	30.340 500	48.231.100	13.035.000
de sésame	40.400	49.600	3.000
d'arachides	112.200	76.500	13.000
de colza	535.100	426.500	15.000
de moutarde	600	200	—
d'œillette	300	1.300	—
de pavot	5.800	500	—
de navette	17.800	19.400	12.000
autres	452.500	682.300	14.000
Huiles fixes aromatisées	700	1.500	6.000
Huiles volatiles et essences — de rose	502.800	300.600	2.731.000
de géranium rosat	43.700	48.700	36.000
toutes autres	436.500	357.100	12.898.000
Cire végétale de carnauba, de myrica et autres	603.400	488.500	468.000
Gommes pures — d'Europe	26.500	37.600	18 000
exotiques	8.293.400	6.587.300	11.123.000
Gemmes et résines brutes, colophanes, brais, poix, pains de résine et autres produits résineux indigènes	849.500	1.033.100	39.000
Goudron végétal	2.494.400	2.174.200	349.000
Huile de résine	20.000	28.300	3.000
Résines et autres produits résineux exotiques autres que de pin et de sapin — Scammonée	4.100	33.600	144.000
Autres	2.243.300	2.332.200	4.482.000
Essences de térébenthine	899.200	534.200	28.000
Baumes. — Benjoin	172.500	134.100	201.000
de copahu	24.100	10.500	40.000
autres	109.800	115.500	420.000
Sucs d'espèces particulières. — Camphre brut	853.300	448.900	2.807 000
Camphre raffiné	111.500	107.800	441.000
Caoutchouc et gutta-percha bruts, ou refondus en masse	6.995.200	7.336.900	51.942.000

Exportation (Suite).

Marchandises et provenances —	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Sumac, fustet et épine vinette — Écorces, feuilles et brindilles	138.700	102.100	19.000
moulus	38.900	94.300	3.000
Noix de galle et avelanèdes entières concassées ou moulues.	415.600	453.500	263.000
Libidibi et autres gousses tinctoriales	300.300	605 500	15.000
Safran	78.700	70.700	3.861.000
Autres teintures et tannins.	835.600	674.700	39.000

EXPORTATION FRANÇAISE DES HUILES

GOMMES, RÉSINES, ESPÈCES MÉDICINALES

(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations —	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Huiles fixes — d'olive	16.171.500	18.751.400	38.000.
de palme	1.077.300	363.400	214.000
de coco, de touloucouna d'illipé et de palmiste	10.070.800	6.801.900	4.262.000
de ricin et de pulghère.	7.578.300	7.937.000	4.150.000
de lin	3.863.600	6 220.700	1.768.000
de ravison	—	13.100	—
de coton	4.758.000	5.570 600	727.000
de sésame	12.265.400	12 667.800	6.481 000
d'arachides	6.091.300	5.506 600	3 048.000
de colza	2.751 600	3.184.100	1.343.000
d'œillette	1.397.300	1.107.400	1.034.000
de pavot	300 300	600.400	143.000
autres	2 198.400	2.165.500	901.000
Huiles fixes aromatisées	14.100	6 200	114.000
Huiles volatiles ou essences — de rose	567	3.360	218.000
de géranium-rosat	15.300	25 100	497.000
autres	679.900	523.600	16.937.000
Cire végétale de carnauba, de myrica et autres	153.800	119.100	11.000
Gommes pures — d'Europe	113 900	102.500	79.000
exotiques — Angleterre	884.400	1.067.500	
Autres pays	1.833.200	1.918.100	
Totaux	2.717.600	2.985.600	3.217.000
Gemmes et résines brutes, colophanes, poix, pains de résine, et autres produits résineux indigènes	29.374.100	23.819.600	2.324.000
Goudrons	1.099.900	1.157.800	118.000
Huile de résine	313.700	624.600	44.000
Résines et autres produits résineux exotiques autres que de pin et de sapin — Scammonée	200	31.000	—
autres	718.600	642.100	1.044.000
Essence de térébenthine	4.415.400	3.685.900	2.312.000
Baumes — Benjoin	132.400	114.900	113.000
de copahu	15.400	7.100	4.000
autres	53.300	58.500	26.000

Importation (Suite).

Marchandises et provenances	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Sucs d'espèces particulières. Glu	7.000	5.900	2.000
Manne	55.500	51.100	137.000
Aloès	76.900	83 600	23.000
Opium	147.100	78.000	308.000
Jus de réglisse	1.191.800	1.444.300	516.000
Sarcocolle, kino et autres sucs végétaux desséchés	1.600	4.100	4.000
Racines Guimauve et althéa	3.100	6.400	2.000
Réglisse	2.169.100	3.940.400	842.000
autres	1.619.500	1.484.200	5.059.000
Herbes, fleurs et feuilles	1.303.200	1.251.000	2.918.000
Écorces de citron, d'orange et de leurs variétés	235.500	238.800	142.000
de quinquina	1.275.700	1.228.900	2.304.000
autres	44.200	38.700	38.000
Lichens autres que ceux qui sont propres à la teinture	61.300	23.600	44.000
Fruits. Baies d'airelles et de sureau	3.100	4.600	1.000
Casse et tamarins	142.500	241.500	43.000
autres	1.444.600	1.155.800	3.529.000

IMPORTATION DES MINERAIS

MÉTAUX RARES, HOUILLES, BITUMES, PÉTROLES, ETC. EN FRANCE (COMMERCE SPECIAL)

Marchandises et provenances	1902.	1901.	1902. francs.
Pyrites (sulfures de fer) Qm.	1.707.928	2.056.190	4.270.000
Soufre. non épuré (minerai compris) Qm.	855.289	1.083.532	8.979.000
épuré, en canons »	1 334	3.011	19 000
sublimé »	2.476	32.046	32.000
Houille crue. Quint. mét. Angleterre »	75.933.000	79.597.645	
Belgique »	44 497 900	47.878.791	
Allemagne »	10.295.200	7.824.657	
Etats-Unis »	434.000	2.447.342	
Autres pays »	1.010.700		
Totaux Qm.	132.170.800	137.748.435	284.568.000
Houille carbonisée (coke). Belgique »	5.737.900	60.069.80	
Allemagne »	6.733.300	7.829.756	
Autres pays »	329.500	479.604	
Totaux Qm.	12.800.700	14.316.340	38.422.000
Houille agglomérée. Angleterre »	1.132.900	—	
Belgique »	3.981.100	—	
Allemagne »	146 500	—	
Autres pays »	1.500	—	
Totaux Qm.	5.262.000	—	12.090.000
Graphite et plombagine »	31.408	29.595	747.000
Goudron et brai provenant de la distillation de la houille Qm.	1.483.227	1.496.180	7.411.000
Bitumes »	272.821	298 304	1.563.000
Cire minérale ou ozokérite. brute »	584	1.005	54 000
raffinée »	3.922	3.969	623.000
Jais »	54	26	33 000
Succin »	48	93	240.000
Huiles brutes de pétrole et de schiste. Quantit. imposées au poids. Russie »	11.778	97	
États-Unis »	807.176	1.526.343	
Autres pays »	181	50	
Totaux	819.135	1.526.490	8.798.000
Quantit. imposées au volume. Russie Hect.	765.700	1.007.736	
» Qm.	639.360	841.460	
États-Unis	2.507.500	1.598.714	
» Qm.	2.006 000	1.278.971	
Autres pays	700	—	
» Qm.	560	—	
Totaux Hect.	3.273.900	2.606 450	26.078.000
Totaux Qm.	2.645.920	2.120.431	

Exportation (Suite).

Marchandises et destinations	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Sucs d'espèces particulières. Camphre brut	71.600	135.300	19.000
Camphre raffiné	30.700	31.000	96.000
Caoutchouc et gutta-percha	3.890.700	4.341.300	25.822.000
Glu	11.100	1.800	7.000
Manne	14.500	8.800	6.000
Aloès	20.500	38.900	4.000
Opium	134.000	69.700	18.000
Jus de réglisse	1.183 400	1.330.600	501.000
Racines Guimauve et althæa	14.000	15 900	12.000
Réglisse	877.400	919.200	321.000
autres	1.314.700	1.321 300	3.952 000
Herbes, feuilles et fleurs	2.246.500	2.458.200	5.266.000
Écorces. de citron, d'oranges et leurs variétés	124.700	131.700	49.000
de quinquina	98.800	204.700	92.000
autres	17.000	20.100	12.000
Lichens	198.200	216.200	14.700
Fruits. Baies de sureau, de myrtille et d'airelle	29.000	42.100	12.000
Casse et tamarin	144.300	135.800	44.000
autres	730.000	566.500	1.603.000

EXPORTATION FRANÇAISE DES MINERAIS

MÉTAUX RARES HOUILLES, BITUMES, PÉTROLES, ETC.

(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1902.	1901.	1902. francs.
Pyrites (*sulfure de fer*). Qm.	639.195	529 539	1.598.000
Soufre. non épuré, minerai compris. Qm.	335.430	303.392	3.520.000
épuré, en canons ou autrement. Qm.	21.515	19.467	323.000
sublimé, fleur de soufre Qm.	57.529	82.370	887.000
Houille crue. Belgique Qm.	4.635.900	3.910.138	
Italie »	143.700	155.984	
Suisse »	2.065.300	2.272.309	
Algérie »	3.300	51.899	
Autres pays »	2.339.800	2.369.769	
Provisions de bord. Navires franç. »	8.590.300	9.745.788	
Navires étrang. »	2.822.100	2 562.390	
Totaux	20.600.400	21.068.367	18.649.000
Houille carbonisée (coke). Belgique	188.100	115.836	
Suisse	213.500	216.367	
Autres pays	418.300	315.252	
Totaux	819.900	647.455	2.375.000
Houille agglomérée. Belgique	3.200	—	
Suisse	79.400	—	
Italie	—	—	
Autres pays	477.800	—	
Provisions de bord. Navires franç.	1.496.300	—	
Navires etrang.	27.000	—	
Totaux	2.083.700	—	2.374.000
Houille (Cendres de)	69.100	48.702	35.000
Graphite ou plombagine »	4.624	6.299	55.000
Goudron minéral et brai provenant de la distillation de a houille Qm.	207.335	233.942	1.032 000
Bitumes »	339.751	344.812	1.940.000

Importation (Suite).

Marchandises et provenances			1902.	1901.	1902. francs.
Huile raffinées et essences de pétrole et de schiste	Quantités imposées au poids . . . Qm.		2 720	335	37.000
	Quantit. imposées au volume.	Russie. Hect.	153 000	41.061	
		États-Unis .	535.100	397.045	
		Autres pays.	42.800	21.835	
	Totaux		730.900	459.941	11.344.000
Huiles lourdes et résidus de pétrole.	Russie. Qm		563.365	488.707	
	États-Unis		256.466	242.784	
	Aut. pays.		53.075	51.178	
	Totaux		872.906	782 669	8.758.000
Paraffine			9.014	8.962	472.000
Vaseline			624	698	28.000
Or et platine	Minerai . . . . kilogs		9.200	24.529	270.000
	battus en feuilles. . .		322	221	880.000
	tirés ou laminés . . .		384	767	1.149.000
	filé		434	220	202.000
Platine brut en masse, lingots, barres, poudres, bijoux cassés, etc.			2 943	1.857	9.261 000
Argent	Minerai.		56.900	208.706	7.000
	battu, tiré, laminé ou filé		5.341	2.881	222.000
Cendres d'orfèvres . . . . Qm			6.422	5.333	914 000
Aluminium			117	129	38.000
Fer minerai.			15.633.563	16.630 764	21.887.000
Cuivre minerai			189.918	136.764	25.900 000
Plomb minerai.			136 949	157.208	2.099.000
Etain minerai.			6.765	4 237	703.000
Zinc minerai			694.809	745 732	11.807.000
Nickel minerai			583.743	414.236	7.005.000
Mercure natif			2.304	2.080	1.457.000
Antimoine minerai			5 398	5.070	28.000
Manganèse minerai			856 301	947 241	10.275.000
Cobalt minerai			3.748	23.628	1.499.000
Minerais non dénommés . . .			81.533	75.931	978.000

IMPORTATION DES SUCRES BRUTS

RAFFINÉS ET DES MÉLASSES

EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances			1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Sucres bruts.	des colonies françaises	Guadeloupe.	37.559.000	36.262.000	
		Martinique .	33.537.000	38.590.000	
		Réunion. . .	30.165.000	39.422.000	
		Mayotte. . .	2.120.000	2.269.000	
		Nossi-Bé . .	—	—	
		Autres poss.	2.279.000	2.808.000	
	Totaux.		105.660 000	119.351.000	23.108.000
	Etrangers, de canne . .		209.000	2.641.000	211.000
	Etrangers de betterave. .		62.000	—	—
Vergeoises.			30.000	95.000	—
Sucres raffinés.	candis . . .		81.000	103.000	4.000
	autres . . .		385.000	681.000	7.000
Mélasses	pour la distillation.		1.874.100	45.600	—
	autres		159.500	172.600	6.000

IMPORTATION DES ENGRAIS,

DES OS CALCINÉS A BLANC ET DU NOIR ANIMAL

EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances			1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Engrais organiques	Guano.	Pérou. . .	2.641.200	1.800	
		Autres pays.	1.382.100	833.600	
	Totaux		4.023.300	835.400	799.000
	autres (non compris les superphosphates de chaux)		43.913.400	44.617.400	4.363.000

Exportation (Suite)

Marchandises et destinations		1902. quintaux	1901. quintaux	1902 francs.
Huiles de pétrole et de schiste	brutes.	846	379	6.000
	raffinées et essences . . . Hect.	96 300	116.566	549.000
Huiles lourdes et résidus de pétrole . . . . Qm.		198.087	192.149	322.000
Paraffine		4.987	3.424	212.000
Vaseline		485	331	14.000
Or et platine.	battus en feuilles. kilogs	955	896	2.905.000
	tirée ou laminés . »	497	977	1.491.000
	filés . . . . »	141	16	56.000
Platine brut, en masse, lingots, etc. . . . . kilogs		862	326	2.703.000
Argent battu, tiré, laminé ou filé . . . . kilogs		22.267	17.264	1.718.000
Cendres d'orfèvre . . . . . Qm		3 345	3.218	299.000
Aluminium		7.488	3.084	2.619.000
Fer minerai		4.226.991	2.591.267	3.804 000
Cuivre minerai		208.028	163.591	29.709.000
Plomb minerai.		28.697	37.507	386.000
Étain minerai		3.452	2 811	316.000
Zinc minerai		477.544	430.145	8.113.000
Nickel minerai.		141	27 626	2.000
Mercure natif		206	187	93.000
Antimoine minerai		8.544	10.840	59.000
Manganèse minerai		19 482	56.478	234.000
Cobalt minerai		1.286	2.980	514.000
Minerais non dénommés . . .		2.164	676	25.000

EXPORTATION FRANÇAISE DES SUCRES

BRUTS ET RAFFINÉS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations			1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Sucres bruts.	des colonies françaises		28.450 000	46.929.000	6.372.000
	de l'étranger.		28.000	185.000	—
	indigènes	Angleterre .	139.278.000	345.550.000	
		Autres pays.	35.655 000	85.480.000	
	Totaux.		174.933.000	431.030.000	36.736.000
Sucres raffinés.	candi.		246.000	288 000	75.000
	en pains ou agglomérés.	Angleterre.	47.989.000	72.289.000	
		Belgique . .	219.000	144 000	
		Italie	264 000	101.000	
		Suisse . . .	15.930.000	17.674.000	
		Turquie . .	12.480.000	8.376.000	
		Maroc . . .	23.983.000	21.153.000	
		Autres pays d'Asie . . .	6.024.000	4.116.000	
		Uruguay . .	3.378.000	2.014.000	
		Rép. Argent	174.000	1.686.000	
		Zone franche	5.169.000	5.126.000	
		Algérie. . .	15.466.000	15.462.000	
		Tunisie. . .	6.163.000	5.792.000	
		Autres pays	8.168.000	8.457.000	
	Totaux.		145.407.000	162.390.000	49.610.000
	raffiné imparfaitem. .		8.751.000	20.003 000	2.188.000
	vergeoises		9.582.000	9.364.000	2.197.000

EXPORTATION FRANÇAISE

DES ENGRAIS,

DES TOURTEAUX, DES OS CALCINÉS A BLANC ET DU NOIR ANIMAL (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations		1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Engrais. organiques	Guano	305.600	920.600	55.000
	Superphosphates et produits similaires (*V. Produits chimiques.*)			
	Autres, y compris les résidus de noir animal . . .	25.406.300	24.276.900	2.512.000

Importation (Suite)

Marchandises et provenances —	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Os calcinés à blanc	2.651.200	4.232.400	318.000
Noir d'os (noir animal)	1.457.400	1.560.900	282.000
Oreillons	7.956.100	7.737.000	928.000
Produits et dépouilles d'animaux non dénommés	6.645.400	6.635.500	5.646.000

Exportation (Suite)

Marchandises et destinations —	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Os calcinés à blanc	39.800	92 000	5.000
Noir d'os (noir animal)	2.000.000	910.600	400.000
Oreillons	2.498.000	2.007.500	297.000
Autres produits et dépouilles d'animaux	309.900	473.700	261.000

IMPORTATION DES SUBSTANCES

PROPRES A LA MÉDECINE ET A LA PARFUMERIE EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances —	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Éponges brutes	573.800	589.100	6.611.000
Éponges préparées	14.700	16.600	567.000
Musc (pur, vésicules pleines ou vides et queues de rats musqués)	882	662	1.369.000
Cantharides desséchées, civette, castoréum et ambre gris	16.400	17 800	459.000
Autres substances	94.100	117.600	226.000

EXPORTATION FRANÇAISE DES SUBSTANCES

PROPRES A LA MÉDECINE ET A LA PARFUMERIE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations —	1902. kilog.	1901. kilog.	1902. francs.
Éponges brutes	301.100	319.800	981 000
Éponges préparées	25 000	21.500	1.599.000
Musc	269	187	296.000
Cantharides desséchées, civette, castoréum, ambre gris	600	2.300	17.000
Autres substances	106 800	96.900	256.000

BIBLIOGRAPHIE

Revue des médicaments nouveaux et de quelques médications nouvelles, par C. Crinon, Pharmacien de 1re classe, Ex-interne lauréat des Hôpitaux de Paris, Directeur du *Répertoire de Pharmacie* et des *Annales de Chimie analytique*, 10e édition (1903), chez M. Rueff, éditeur, 106, boulevard Saint-Germain, Paris. Prix : 4 francs.

Continant de se conformer au système qu'il a adopté dans le principe, M. Crinon a consacré peu de place aux substances encore peu étudiées et ne paraissant pas destinées à un véritable avenir thérapeutique, et les développements dans lesquels il est entré ont été, en général, proportionnés à l'importance réelle ou présumée des médicaments.

Le plan de l'ouvrage est resté le même : on y trouve indiqués sommairement et successivement, pour chaque substance, le mode de préparation, les propriétés physiques et chimiques, les caractères distinctifs, l'action physiologique, l'action thérapeutique, les formes pharmaceutiques qui se prêtent le mieux à son administration, et enfin, les doses auxquelles elle peut être prescrite.

Les premières éditions de la *Revue des médicaments nouveaux* de M. Crinon ont reçu, des médecins et des pharmaciens, un accueil qui permet d'augurer le même succès pour celle qui vient de paraitre.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière

AVRIL 1903

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE MARS 1903

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO D'AVRIL 1903

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

MANUFACTURE DE CAOUTCHOUC
Michelin et Cie
Barbier & Daubrée 1832 - J.G. Bideau & Cie 1867
CLERMONT-FERRAND
Caoutchouc durci
Courroies de Transmission
NOTRE MAISON FABRIQUE SPÉCIALEMENT DEPUIS 1832
des Caoutchoucs de Première Qualité pour l'Industrie

EFFET DES DROITS SUR L'ALCOOL

AU POINT DE VUE DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

Par **M. D. R. O. Silberrad**
Chimiste à la Commission des Explosifs.

[*Journal of the Soc. of chemical Industry*, 827 (1902)].

La commission des explosifs ayant discuté dernièrement la question de l'emploi de l'alcool pur (non dénaturé) dans la fabrication de la nitrocellulose, a porté son attention sur l'effet des droits imposés à l'alcool au point de vue général de l'industrie chimique.

La Société qui a tant fait précisément pour l'industrie jugera qu'il n'est pas inutile que je lui présente quelques réflexions sur ce sujet.

I. — L'alcool considéré comme produit pur.

Les préparations vendues comme contenant de l'alcool, doivent évidemment acquitter les droits et la question de la concurrence étrangère n'a pas à intervenir puisque, si ces mêmes produits étaient importés, ils seraient imposés également. A l'exportation on rembourse les droits plus trois pour cent pour compenser les pertes. En peu de mots voici comment on opère :

Le manufacturier, payant licence, avertit la Régie qu'il désire exporter une certaine quantité de produits contenant de l'alcool. L'employé de l'Administration prélève alors un échantillon et scelle la marchandise laquelle peut être expédiée. L'administration rembourse les droits calculés sur les quantités déclarées par le fabricant, pourvu que ces quantités ne diffèrent pas de plus de 3 °/₀ de ceux trouvés par l'analyse de la Régie.

Ce mode de procéder donne de bons résultats, il me servira de base pour appuyer la suite de mon exposé et vous prouvera, avant toute autre chose, que les manufacturiers anglais travaillent loyalement.

Le bon effet de cette méthode est clairement démontré si l'on considère le commerce des teintures avec les colonies; nous avons réussi, en effet, à reprendre le premier rang en supplantant presque entièrement l'importation des produits similaires allemands.

II. — L'alcool considéré comme produit intermédiaire.

Dans cette classe sont compris les produits ne contenant pas d'alcool, qui peuvent donc être importés par l'étranger sans acquitter de droits.

A remarquer que ces produits ont été précisément fabriqués à l'étranger avec un alcool non taxé; il en résulte qu'il nous est impossible de lutter commercialement si nous préparons les mêmes produits avec un alcool imposé.

Il en est résulté chez nous que toutes les industries chimiques ou l'emploi de l'alcool pur est indispensable, se sont trouvées paralysées ou même ruinées.

En effet l'alcool pur sert à l'extraction et à la purification de certaines matières premières ainsi qu'à la purification de produits définis. D'autre part, il n'est guère possible de substituer l'alcool méthylique à l'alcool éthylique; le premier laissant dans les produits traités, des corps étrangers qui les souillent et leur ôte toute valeur commerciale en comparaison des produits similaires étrangers.

Or, comme, tout en récupérant l'alcool. nous perdons encore 5 à 10 °/₀, ces industries spéciales se trouvent paralysées dans leur développement.

Voici quelques exemples de produits appartenant à cette classe.

a) Industrie des couleurs. — Certains acides sulfurés, la benzidine, la tolidine, la dianisidine, la gallocyanine, les violets de gallaniline, le bleu de gallamine, l'aurine, les rhodamines, les anisolines, les éosines etc.

Pour épurer par lavages, le nitrotoluène, le dinitrotoluène, etc.

b) Dans l'industrie pharmaceutique. — Pour la cristallisation de tous les produits chimiques délicats comme les alcaloïdes, l'acétanilide, l'acide salicylique, les salicylates, l'atropine, l'aloïne, la cantharidine, la cocaïne, l'émétine, la jalapine, le podophyllin, la strychnine, etc. Egalement de très nombreux extraits végétaux et presque tous les principes actifs des plantes.

c) Dans la fabrication des huiles essentielles, etc. — L'emploi de l'alcool méthylique est impossible à cause de l'odeur spéciale qu'il laisse dans les essences.

On est donc obligé de recourir à l'alcool éthylique pour la cristallisation de la vanilline, du piperonal (héliotropine) de la coumarine, des éthers du naphtol et pour la purification d'une infinité d'autres produits.

d) Pour d'autres produits industriels chimiques. — Le pyrocollodion (Dans ce cas spécial il est impossible de faire usage de l'alcool méthylique qui colorerait le produit). La nitrocellulose (certaines variétés ne peuvent être préparées qu'avec de l'alcool éthylique chimiquement pur).

L'alcool est usité comme solvant dans la préparation de l'acide gallique, de l'acide tannique, de l'acide salycilique etc. et en général pour une foule de corps recevant des applications industrielles importantes.

III. — L'alcool considéré comme solvant de deux ou plusieurs corps réagissant ensemble.

Dans ce cas une partie de l'alcool se trouve détruit, tandis que l'autre portion est récupérée tant bien que mal.

A vrai dire cette branche de l'industrie n'existe plus en Angleterre. En voici quelques exemples.

a) Industries des couleurs. — Bromuration et ioduration des éosines — Préparation des couleurs d'oxazine, dans celle des couleurs sulfurées, etc.

b) Industrie des huiles essentielles. — L'isomérisation du groupe acryl dans la préparation de l'isosafrol. Saponification des éthers composés dissous dans les huiles essentielles, etc.

c) Autres branches d'industrie chimique. — Dans la préparation de beaucoup de produits chimiques scientifiques comme par exemple, celle des éthers condensés, etc.

IV. — Opérations ou l'alcool entre en réaction.

Dans ce cas le radical alkyl fait partie intégrante de la combinaison chimique sans qu'il soit possible cependant de déceler la présence de l'alcool.

Par exemple : la rhodamine (diéthylmétaamidophénolphtaléine) et l'alcool en présence de l'acide chlorhydrique fournit de l'anisoline et de l'eau.

Cette branche industrielle n'existe pour ainsi dire plus en Angleterre, attendu que ces produits préparés avec de l'alcool imposé reviennent à un prix plus élevé que ceux que l'étranger peut nous offrir.

Pour amener la conviction de ce que j'avance, il me suffira de dire que le prix de revient de la fabrication de la diéthylaniline avec de l'alcool franc de droits, est de 5 pences 1/2 tandis qu'avec l'alcool imposé il s'élève à 2 schellings 5 pences 1/2 par livre (0,453 kil.).

Dans cette classe sont compris :

a) *Industrie des couleurs.* — Produits intermédiaires. Mono et Diéthylaniline, Éthylorthotoluidine, Éthylbenzylaniline, Diéthylmétaamidophénol, Éthoxybenzidine, Quinaldine, Aminonaphtoléthers, Tétraéthyldiamidobenzophénone, Éthylmétaamidophénol, Diphénélidine, Diéthylamidobenzaldéhyde, Vert brillant, Bleu patenté, Vert acide, Violet éthylé, Violet acide, Différents violets acides, Bleu lumière, Thiocarmine, Bleu nouveau méthylène, Bleu 2 B, Eosine à l'alcool, Pyronine B, Rhodamine B, Rhodamine 6 G, Jaune de Quinoline, Chrysophénine. Jaune de diamine N, Diamine écarlate 3 B, Anisoline et un grand nombre de noirs et de bleus de la série des diamines. Monométhylaniline, Méthylaniline, Méthylbenzylaniline, etc., le vert Malachite, Bleu patenté BN, Vert lumière SF, Vert Victoria, Bleu Victoria, Violet de méthyle, Violet cristal, Vert rapide, Violets acides, Indophénol, Gallocyanine, Prusse, Bleu de Meldola, Bleu de Bâle, Bleu du Nil A, Bleu de Capri, Bleu de Méthylène, Violet neutre, Rouge neutre, Bleu neutre, Vert anzine, Indazine, Orange d'Acridine, Thioflavine, Pyronine, Auramine, Benzopurpurine 10B, Azoviolet, Benzoazamine, Héliotrope, Azoéosine, Ecarlate de Cumidine, etc., etc.

La valeur annuelle de ces produits peut être estimée à 2 000 000 de livres sterlings.

b) *Dans l'industrie pharmaceutique.* — Ces droits onéreux sur l'alcool rendent impossible la préparation d'une infinité de remèdes dits « synthétiques ». On peut citer le sulfonal, la phénacétine, l'antipyrine.

A propos de ce dernier corps on dit que MM. Lucius et Brüning de Hœchst en fabriquent annuellement plus de 60 000 livres. — Pour ce cas spécial, les manufacturiers anglais ne peuvent lutter puisque la préparation de l'antipyrine est basée sur l'emploi de l'éther acétoacétique dérivé de l'alcool.

Il existe un faible droit protecteur sur le chloral mais encore insuffisant pour permettre la concurrence avec le produit importé de l'étranger.

c) *Dans l'industrie des huiles essentielles*, etc. — Dans la préparation des éthers gras, ayant pour composant l'un des acides suivants : formique, acétique, butyrique, valérique, œnanthylique, etc.

d) *Dans d'autres branches de chimie industrielle.* — Voici des exemples de produits dont la fabrication est rendue impossible par suite des droits sur l'alcool : La formaldéhyde, le sulfate diméthylique, éther pur, les bromures, iodures et chlorures d'éthyle et de méthyle, l'éther oxalique, l'éther oxalacétique, le fulminate de mercure et par conséquent toutes les compositions détonantes dans lesquelles les fulminates sont employés.

V. — Autres cas dans lesquels les droits sur l'alcool ont un effet nuisible.

Si l'alcool pouvait être offert à bon marché, ses applications aux usages domestiques se généraliseraient ; par exemple, comme substitut du pétrole aux automobiles qui ne laisseraient plus derrière eux cette odeur infecte que tout le monde connait.

C'est à peine si on peut prendre en considération le faible droit protecteur imposé au chloroforme étranger. La différence est si faible qu'elle couvre à peine l'excédent de prix de revient de la fabrication anglaise ou intervient l'acétone ou l'alcool méthylique comme matière première.

A l'exportation, l'Angleterre se trouve dans l'impossibilité absolue de lutter. En Australie, par exemple, les droits d'entrée sur le chloroforme sont les mêmes que le produit soit de provenance anglaise ou allemande. Aussi, comme tous les allemands vendent (droits non compris) à 1 schelling 1 pence la livre alors que nous offrons de 2 schellings 1 pence à 2 schellings 4 pence, nos affaires sont elles nulles.

Quatre vingt quinze pour cent du chloroforme employé en Angleterre est fabriqué en Ecosse.

Travaux de recherches. — Dans les recherches de chimie organique l'alcool est, sans contredit, l'un des corps le plus souvent employé soit qu'il agisse comme solvant, soit qu'il fasse partie intégrante de la réaction.

Nous devons le reconnaitre, ces impedimenta retardent considérablement le progrès industriel du pays. D'une façon générale on peut dire que toute nouvelle industrie ou l'emploi de l'alcool est indispensable devient impossible à monter chez nous. — Conséquence : les méthodes et procédés de valeur émigrent à l'étranger.

Effet sur le commerce proprement dit de l'alcool et sur les industries qui en dépendent. — On peut établir en principe que toute concession qui rendrait possible la fabrication des produits chimiques, dont il a été fait mention plus haut, augmenterait dans d'énormes proportions la consommation de l'alcool.

D'une statistique publiée par la Commission du Congrès des Etats-Unis il est hors de doute que le commerce de l'alcool non imposé en Allemagne a augmenté de 1 000 % en sept années ; d'où dans ce pays, un stimulant énergique dans la culture de la pomme de terre et de la betterave. Ce serait pour nous le salut de l'industrie sucrière à la Jamaïque et nous pourrions voir ainsi la mise en culture (avec la pomme de terre) d'immenses terrains comme ceux des marais d'Essex.

Il est évident que si la consommation industrielle d'alcool augmentait la production des matières premières (pommes de terre, etc.) s'éléverait en proportion ; c'est qu'alors le droit protecteur de 4 pence par gallon sur l'alcool étranger laisserait une marge suffisante à l'alcool anglais ou colonial. — Dans ces conditions nous pourrions lutter avec les distilleries allemandes.

Notons en passant un fait remarquable : les appareils rectificateurs en usage en Allemagne sont d'invention anglaise.

Ces conditions d'infériorité sont dues chez nous 1° aux proportions restreintes sous lesquelles cette industrie est exercée ; 2° aux difficultés de toutes natures causée par la nécessité ou se trouve le distillateur d'être contrôlé par la Régie sur le moût mis en œuvre.

Ne pourrait-on appliquer en Angleterre, tant sur l'alcool pur que sur l'alcool dénaturé, les conditions d'encrase et taxes qui existent sur le continent et ailleurs ?

Voici un bref aperçu des méthodes étrangères qui sous tous les rapports ont donné satisfaction.

Suisse. — Ce qui suit a été extrait du rapport du consul américain de Zurich (Juin 1895) adressé à la commission du Congrès — (E. U.)

En Suisse la fabrication de l'alcool est monopolisée aux mains du Gouvernement qui la dirige et la fait contrôler par des employés d'administration.

L'alcool dénaturé est vendu de 136 à 143 francs l'hectolitre. Le bénéfice net en 1894 a été de 5 000 000 de francs.

L'alcool destiné aux usages industriels et au chauffage est vendu au prix coutant par le gouvernement après dénaturation ; il est donc, dans ce cas, absolument impropre aux usages domestiques.

Si l'alcool est absolu et destiné au chauffage, etc. (ce qui correspond à l'alcool Méthylique) l'agent de dénaturation est la pirydine dissoute dans l'esprit de bois.

Ce mode de dénaturation est seulement employé pour certains usages industriels afin que l'alcool ne puisse servir à des industries ou la méthode de dénaturation est toute spéciale. Ainsi l'Alcool destiné au vinaigre est dénaturé par de l'acide acétique ; celui pour les vernis avec du camphre, de la térébenthine ou de la gomme-laque, celui pour la parfumerie avec de l'huile de ricin et pour toutes les autres industries avec de la naphtaline, de la pyroxyline, de la benzine, de l'acide nitrique, de l'éther, etc.

Les alcools ainsi dénaturés sont vendus sous la simple garantie de l'honorabilité des manufacturiers pourvus d'une licence du gouvernement fédéral et qui sont tenus, par cela même, de rendre compte à n'importe quel moment de la quantité d'alcool dénaturé consommé dans leur usine.

Allemagne. — Les droits sur l'alcool sont imposés comme il suit :

Les droits de douane sont de 5 schellings 7 1/2 pence à 15 schellings 3 1/2 pence par le poids d'un gallon ; que l'alcool soit pur ou qu'il contienne des matières en solution.

Les droits intérieurs sont de 3 schillings par gallon d'alcool absolu.

Prime à l'exportation. — Sur l'alcool importé et réexporté aucune réduction.

Sur l'alcool fabriqué en Allemagne, réfaction de tous les droits plus un boni de 5 pences par gallon.

Remise de tous les droits sur l'alcool destiné aux teintures, etc.

Ces avantages sont contestables. Personnellement je vois peu d'intérêt à attacher à une concession qui ne favorise pas la vente (par exemple l'alcool de la classe I — produit pur). Dans ces conditions il serait presque impossible d'empêcher la fraude en Angleterre où les droits s'élèvent à environ 21 schellings 6 pences contre 3 schellings par gallon d'alcool absolu en Allemagne.

Mais il y a plus, la suppression des droits sur de tels produits serait préjudiciable aux revenus de l'Etat. En ce qui touche cette classe I nos méthodes d'accise n'appellent aucun changement.

Passons de suite à la classe II c'est-à-dire à l'alcool considéré comme produit intermédiaire. En Allemagne les alcools méthylique et éthylique sont fournis :

a) Aux Universités pour les recherches scientifiques ; dans ce cas le professeur devient responsable des abus qui pourraient se produire. Ces universités ne sont pas tenues de faire connaître la nature de l'emploi qui en a été fait ; et il n'y a aucune restriction sur les quantités demandées pour ces recherches.

b) Aux manufacturiers dont l'honorabilité est reconnue, pour la fabrications des couleurs, des poudres sans fumée et d'autres produits pour lesquels l'emploi de l'alcool dénaturé est indispensable. Un employé de l'Etat enregistre les quantité et le degré de l'alcool entré dans l'usine. Le manufacturier est tenu d'avoir une comptabilité à jour, laquelle doit être d'accord avec celle de la Régie ; déduction faite bien entendu des erreurs possibles.

Voici du reste comment on procède : Le manufacturier achète l'alcool suivant et au mieux de ses besoins. L'achat est notifié au Gouvernement qui enregistre la quantité et le degré.

Pour donner satisfaction à l'administration le manufacturier est tenu, comme nous l'avons dit plus haut, de donner un compte exact de l'emploi de son alcool.

L'inspection administrative est mensuelle ; l'arrêt des comptes semestriel.

Alcool dénaturé. — On permet l'emploi d'un grand nombre de corps dénaturants. Mais le choix, dans chaque cas, est fait de telle sorte que l'alcool ainsi dénaturé ne puisse servir qu'à un nombre très restreint de préparations. En voici quelques exemples.

a) — Pour la préparation des alcaloides, le dénaturant permis est l'essence de térébenthine dans la proportion d'un demi pour cent ou 0,025 °/₀ d'huile animale [1].

(1) Par huile animale, nous comprenons l'huile de distillation d'os ou huile de Dippel. N.D.L.R.

b) Pour la préparation de l'extrait de jalap et de scamonnée ; 1/2 °/₀ d'essence de térébenthine.

c) Pour les polisseurs, mais seulement pour l'usage dans leurs usines 1/2 °/₀ d'essence de térébenthine.

d) Pour la préparation des teintures d'aniline ; 0,025 °/₀ d'huile animale.

e) Pour la préparation de l'iodoforme, du chloroforme, de l'éther sulfurique, de l'antipyrine, l'éther acétique, l'hydrate de chloral ; 0,025 °/₀ d'huile animale.

f) Pour la préparation du collodion, de l'acide tannique, de l'acide salicylique et des salicylates ; 0,025 °/₀ d'huile animale.

g) Pour la préparation du blanc de plomb, de l'acétate de plomb ; 0,025 °/₀ d'huile animale.

Il reste entendu que ces alcools ainsi dénaturés ne peuvent être mis en vente ; et qu'ils doivent être employés pour l'usage seul auquel ils sont destinés. La tolérance de l'emploi ne peut être concédée qu'à des manufacturiers d'une parfaite honorabilité.

Pour l'usage général, l'alcool méthylique est dénaturé par l'addition d'un mélange composé de 80 °/₀ d'esprit de bois et de 20 °/₀ de bases pyridiques.

Amérique. — Le rapport sur l'alcool de la commission du congrès américain peut être résumé ainsi :

Tous les produits dont la préparation exigent l'emploi de l'alcool pur seront sujets à réfaction lorsqu'ils n'entreront pas dans la composition de boissons quelconques.

Lorsque l'alcool est détruit chimiquement, la remise des droits est faite, mais seulement sur la quantité d'alcool disparu ou transformé en dérivé chimique.

La remise des droits n'a lieu que sur l'avis d'un comité composé de trois experts nommés par les secrétaires du Trésor, de l'Agriculture et de la Guerre.

En Angleterre cette question des alcools n'a guère été étudiée et appliquée à fond qu'au sujet de la classe I (produits finis).

Mais j'ai remarqué que dans toutes les statistiques que j'ai eues en main l'alcool considéré comme produit pur a été presque entièrement perdu de vue bien que son effet sur l'ensemble de l'industrie chimique soit beaucoup plus sérieux que celui qui a trait à son emploi dans les compositions.

Dans ce cas, comme nous l'avons déjà dit plus haut, le système anglais ne parait pas être susceptible de perfectionnement. (*A Suivre*).

LE COMMERCE
DES HUILES ET DES GRAINES A MARSEILLE

(*U. S. Cons. Rep.*, septembre, 1901.)

Marseille est le principal centre producteur et consommateur d'huiles végétales du monde entier. L'industrie du savon absorbe la plus grande partie de l'huile et a, ces dernières années, nécessité aussi l'achat de 112 000 à 287 000 barils d'huile de graine de coton.

En 1900, les importations de toutes les huiles de graines, autres que les noix de copra et de palme ont accusé un excédent d'environ 1 000 tonnes sur 1899, tandis que les importations de noix de copra et de palme seules ont accusé un excédent de 12 000 tonnes sur 1899. C'est dans les moulins locaux qu'ont été broyées les graines représentant 350 000 tonnes d'importation qui, ajoutées aux 44 990 tonnes d'huile importée ont donné environ 180 000 tonnes d'huile.

Sur cette quantité, l'industrie du savon a consommé environ 85 000 tonnes.

Cette industrie a besoin d'environ 50 °/₀ d'huile de coco et 50 °/₀ d'huile de noix ou d'huile de graine de coton. Les deux tiers du copra, d'où l'on retire l'huile de coco, vient de Manille et on traite les noix séchées au soleil, ainsi que celles séchées au four, ces dernières de préférence. Les expéditeurs de l'Est, autres que ceux des Iles Philippines, préfèrent envoyer le copra séché au four. La demande de copra augmente sur ce marché et d'autres marchés sont en train de se développer dans les centres commerciaux d'Europe.

Les récoltes de noix de l'Inde étant venues à faire défaut, il y a quelques années, le résultat fut une première impulsion donnée dans ce port au commerce des huiles de graines de coton ; mais les fermiers indiens qui avaient l'habitude de réensemencer le sol avec les graines de la dernière année, cultivent maintenant leurs terres avec plus de soin et se servent pour ensemencer de la meilleure qualité des graines d'Afrique.

L'année passée, 18 750 tonnes de noix de l'Inde broyées ont été reçues à Marseille, ce qui représente un excédent considérable sur 1899 et on pense que, cette année, les arrivages atteindront 4 500 tonnes.

Ces arrivages exerceront naturellement une certaine influence sur la vente des graines de coton d'Amérique, car celles-ci atteignent toujours un bon prix sur le marché et les acheteurs des fabriques de savon ne les demandent que lorsqu'ils ne trouvent pas d'huiles végétales meilleur marché.

La demande d'huile de coco de qualité inférieure pour la fabrication du savon tend à empêcher les moulins de Marseille de fabriquer d'autres produits avec le coco.

Une maison fabrique non seulement les huiles de savon ordinaires, mais aussi un produit raffiné connu sous le nom de « végétaline », fusible à 26° C et un beurre de coco naturel appelé ici « cacaoline », fusible à 31° C. La « végétaline » est une huile de copra comestible. On la vend toute l'année à 15,44 dol. les 220 livres et la « cacaoline » qui a la consistance du beurre se vend 28,95 dol. les 220 livres. Cette maison obtient un rendement mensuel de 50 tonnes de beurre de coco.

L'huile de lard végétale se vend facilement. La demande quotidienne s'élève à 80 tonnes de suif et d'huile de palme. Le suif végétal de fabrication étrangère, provient surtout de la Chine et les importations sont estimées à 500 tonnes. On fabrique aussi dans cette ville environ 600 tonnes par an d'huile de noix d'Illipi.

Ce produit contient 55 % d'acides gras et soutient très bien la concurrence avec le suif qui renferme 43 % d'acide gras.

L'huile de coco devient plus chère de mois en mois ; les prix qui étaient de 9,63 dol. les 220 livres en janvier ont atteint 9,80 dol. en mai et paraissent vouloir se maintenir et même augmenter un peu.

IMPORTATIONS DE GRAINES OLÉAGINEUSES EN 1900

	Tonnes
Noix broyée	106 231
Colza sauvage	579
Graine de coton	20 882
Graine de lin	10 242
Chanvre	2 730
Sésame	67 470
Pavot	2 973
Colza	4 015
Navet	1 508
Copra	104 207
Palme	8 294
Divers	21 048
Total pour 1900	350 179
» » 1899	325 974
» » 1898	309 197

EXPORTATIONS D'HUILES VÉGÉTALES EN 1900

	Tonnes
Palme	92
Noix de coco	9 096
Graine de ricin	4 530
Graine de lin	586
Graine de colza sauvage (ravison)	37
Niger	13
Graine de coton	4 877
Sésame	10 469
Noix broyée	1 911
Colza	280
Graine de pavot	52
Graine de navet	2
Divers	138
Total pour 1900	32 083
» » 1899	36 607
» » 1898	34 995

Les exportations de tourteaux d'huiles de graines de tous genres ont été en 1900 de 50 377 tonnes.

IMPORTATIONS D'HUILES VÉGÉTALES EN 1900

	Tonnes
Palme	20 286
Noix de coco	10
Graine de ricin	9
Graine de lin	2
Graine de coton (Etats-Unis, 42 100)	44 990
Sésame	16
Colza	5
Divers	4
Total pour 1900	65 321
» » 1899	78 430
» » 1898	72 687

ARRIVAGES DE GRAINES A HUILE A MARSEILLE DU 1er JANVIER 31 MAI 1901

Espèces	1901	1900
	Tonnes	Tonnes
Noix broyées : Ecalées	22 578	16 726
Noix broyées : Non écalées	51 818	52 717
Graine de lin	3 893	5 119
Graines de colza et de ravison	1 398	1 504
Graine de Pavot	451	406
Graine de ricin	11 954	6 700
Graine de coton	11 249	4 494
Graine de sésame	32 331	54 139
Copra	38 485	43 260
Noix de palme	2 839	3 831
Graine de Mowrah et Noix d'Ilippi	1 362	908
Total des importations	178 158	189 864

L'ACIER AU CREUSET

AUX ÉTATS-UNIS EN 1901

(Bulletin of. Amer. Iron and Steel association)

D'après le rapport de l' « Américain Iron and Steel association » la production totale d'acier au creuset aux Etats-Unis, y compris les pièces moulées directement, s'est élevée en 1901 à 4 656 309 tonnes, ce qui représente une augmentation de 1 258 174 tonnes ; soit plus de 37 % sur le rendement de l'année 1900. Pendant les quatre dernières années, la production américaine d'acier au creuset a plus que doublé, passant de 230 292 tonnes en 1898 aux chiffres indiqués ci-dessous pour l'année dernière.

Etats	1898	1899	1900	1901
	Tonnes	Tonnes	Tonnes	Tonnes
Nouvelle Angleterre	47 381	57 124	74 522	170 876
New-York et New-Jersey	47 957	61 461	67 361	82 985
Pensylvanie	1 817 521	2 393 811	2 699 502	3 594 763
Ohio	79 886	117 458	130 191	184 943
Illinois	183 103	246 183	285 521	398 522
Autres états	54 444	71 279	141 008	224 220
Total	2 230 292	2 947 316	3 324 135	4 656 309

Le compte rendu qui précède donne la production de lingots et de pièces moulées dans les Etats désignés, de 1898 à l'année dernière, toutes deux comprises.

En 1900 la production d'acier américain au creuset a pour la première fois dépassé celle de la Grande Bretagne qui s'est élevée cette année là à 3 156 050 tonnes, atteignant le chiffre le plus élevée connu jusqu'ici.

L'acier américain au creuset fabriqué en 1901 provenait de 90 usines situées dans 14 Etats.

L'année précédente, 94 usines dans 17 Etats fabriquaient l'acier au creuset. Les quatre Etats qui n'ont pas produit d'acier de ce genre en 1901 ont été le Maryland, le Kentucky, le Michigan et le Minnetosa ; tous en avaient produit en 1900.

Rhode-Island a, pour la première fois produit de l'acier au creuset en 1901.

Le rendement d'acier au creuset obtenu par le procédé basique a été en 1901 de 2 545 091 tonnes et, par le procédé acide, de 453 044 tonnes.

En 1901 le rendement a été : acier basique, 3 618 993 tonnes et acier acide, 1 037 316 tonnes.

Le tableau suivant donne en tonnes la production des Etats désignés.

Etats	Acier basique	Acier acide	Total
Nouvelle Angleterre	87 529	83 347	170 876
New-York et New-Jersey	46 805	36 180	82 985
Pensylvanie	2 840 230	734 533	3 594 763
Ohio	120 146	64 797	184 943
Illinois	353 395	45 127	398 522
Autres Etats	170 888	53 332	224 220
Total	3 618 993	1 037 316	4 656 309

Sur le rendement de l'année dernière indiqué ci-

dessus, 301 622 tonnes étaient des pièces de fonte moulées dont 94 941 tonnes obtenues par le procédé basique et 206 681 tonnes par le procédé acide.

En 1900, la production d'acier au creuset était de 177 491 tonnes ; sur cette quantité 42 644 tonnes avaient été obtenues par le procédé basique et 134 847 tonnes par le procédé acide.

La production d'acier au creuset en 1901 par les deux procédés s'est répartie comme il est indiqué dans le tableau ci-joint, les chiffres représentent des tonnes.

Etats	Acide	Acide	Total
New-England, New-York et New-Jersey	33 165	3 989	37 154
Pensylvanie . . .	104 631	3 855	108 486
Ohio, Indiana-Illinois et autres Etats. .	68 885	87 097	155 982
Total. . . .	206 681	94 941	301 622

LA PRODUCTION MINÉRALE
DANS L'INDE

(*Imperial Institute Journal*, février 1902).

Le Directeur Général du service des statistiques de l'Inde a donné récemment son rapport annuel sur la production de minéraux dans ce pays ; ce rapport renferme des chiffres intéressants qui montrent les progrès réalisés par l'exploitation actuelle des richesses minérales de l'Inde.

Il établit que la production moyenne de sel dans le pays est annuellement de 1 000 000 de tonnes provenant des mines de sel du Punjab, des lacs et des salines du Rajputana et du Burma supérieur, de l'eau de mer de Madras, Bombay, Sind et du Burma inférieur.

En dépit de l'étendue de la production de sel dans le pays on en emporte des quantités considérables d'Europe viâ Liverpool et Hambourg ; la moyenne des importations pendant les cinq dernières années a été de 398 000 tonnes.

La production de salpêtre (nitre) a considérablement baissé depuis que le développement des mines de Stassfurt a permis à l'Allemagne de fabriquer le nitrate de potasse avec les minéraux de Stassfurt et le salpêtre du Chili (nitrate de soude) ; elle est toutefois encore très importante dans l'Inde, puisque 404 378 quintaux ont été exportés annuellement, de Calcutta pendant la période de 1896-1901.

C'est l'exploitation de la houille qui accuse les progrès les plus satisfaisants : Imperial Institute Journal a déjà eu plusieurs fois l'occasion d'attirer l'attention sur cette industrie dont le rendement a passé de 3 540 000 de tonnes en 1895 à 6 118 000 tonnes en 1900.

La houille indienne est à présent d'un emploi très répandu pour les besoins industriels, excepté à Bombay qui, trop éloigné des mines de houille, dépend encore des sources extérieures pour sa consommation de combustible.

Le rendement des minerais de fer est toujours très faible et jusqu'ici on ne fond encore le fer que dans le district de Raniganj, au Bengale où on le rencontre très près de la houille ; dans cette région, 57 000 tonnes ont été fabriquées en 1900 ; la production totale de l'Inde avait été de 63 000 tonnes.

Il ne paraît pas possible de développer d'avantage l'industrie du fer dans l'Inde dans les conditions actuelles : la fonte de ce métal ne pourra donner des résultats satisfaisants que lorsque de forts capitaux permettront de faire les opérations sur une assez grande échelle pour que les fondeurs puissent s'assurer des facilités de transport et des frets avantageux.

La production d'or est très importante dans la province de Mysore dont le rendement dépasse annuellement 500 000 onces.

On trouve encore de l'or en petite quantité dans l'état de Nizam et dans les fleuves de l'Inde septentrionale ; la production totale a été en 1900 de 513 266 onces évaluées à plus de deux millions de livres sterling.

On exploite le pétrole dans le Burma et dans l'Assam ; le premier a produit 37 000 000 de gallons l'année dernière et le dernier, 1 000 000 de gallons. Ce rendement, toutefois, n'est pas suffisant pour répondre aux besoins de la consommation totale de l'Inde et 72 autres millions de gallons ont été fournis par la Russie et les Etats-Unis.

L'exposé ci-dessus ne comprend que les principaux minéraux exploités dans l'Inde, mais le mica, le corindon, le minerai de manganèse et l'étain s'y rencontrent aussi en petite quantité et sont exportés ; tandis que des quantités considérables de pierres précieuses, en particulier le jade et le rubis du Burma Supérieur sont expédiées à l'étranger.

STATISTIQUES DES ÉTATS-UNIS
CONCERNANT
LES ÉTABLISSEMENTS INDUSTRIELS SIMILAIRES DES EXPLOITATIONS MINIÈRES

(*Census Bulletin* 150, 14 mars 1902).

Capital engagé

	1890	1900	Augmentation	
	Dollars	Dollars	Somme Dollars	°/₀
Produits chimiques (acides, bases et sels)	55 032 452	89 091 430	34 058 978	61,9
Explosifs	13 539 478	19 465 846	5 926 368	43,8
Engrais	40 594 168	60 685 753	20 091 585	49,5
Produits argileux .	108 705 670	147 913 323	39 207 653	36,1
Coke	17 462 729	36 502 679	19 039 950	109,0
Gaz combustible et gaz d'éclairage. .	258 771 795	567 000 506	308 228 711	119,1
Verre	40 966 850	61 423 903	20 457 053	49,9
Fer et acier . . .	405 771 786	580 041 710	174 269 924	43,0
Pétrole, raffinage .	77 416 296	95 327 892	17 911 596	23,1
Sel.	13 437 749	27 123 364	13 685 615	101,8
Constructions navales, fer et acier .	7 769 966	59 839 555	52 069 589	670,1
Total. . . .	1 039 468 939	1 743 415 961	704 947 022	67,8

Sommes payées (salaires non compris)

	1890	1900	Augmentation	
	Dollars	Dollars	Somme Dollars	%
Produits chimiques (acides, bases et sels	7 308 411	9 401 467	2 093 056	28,6
Explosifs	1 240 502	2 383 756	1 143 254	92,2
Engrais	3 417 870	4 185 289	767 419	22,5
Produits argileux	38 578 389	39 534 070	955 681	2,5
Coke	4 072 632	7 085 736	3 013 104	74,0
Gaz combustible et gaz d'éclairage	8 499 625	12 436 296	3 936 671	46,3
Verre	20 885 961	26 529 748	5 643 787	27,0
Fer et acier	89 273 956	122 710 193	33 136 237	37,5
Pétrole, raffinage	5 872 467	6 717 087	844 620	14,4
Sel	1 593 442	1 911 140	317 698	19,9
Constructions navales, fer et acier	4 537 930	16 231 311	11 693 381	257,7
Total	185 281 185	249 126 093	63 844 908	34,4

Valeur des produits

	1890	1900	Augmentation	
	Dollars	Dollars	Somme Dollars	%
Produits chimiques (acides, bases et sels)	59 352 548	62 676 730	3 324 182	5,6
Explosifs	11 352 605	17 125 418	5 772 803	50,8
Engrais	39 180 844	44 657 385	5 476 541	14,0
Produits argileux	89 827 785	95 443 862	5 616 077	6,3
Coke	16 498 345	35 585 445	19 087 100	115,7
Gaz combustible et gaz d'éclairage	56 987 290	75 716 693	18 729 403	32,9
Verre	41 051 004	56 539 712	15 488 708	37,7
Fer et acier	478 687 519	835 759 034	357 071 515	74,6
Pétrole, raffinage	85 001 198	123 929 384	38 928 186	45,8
Sel	5 484 618	7 966 897	2 482 279	45,3
Constructions navales, fer et acier	12 929 953	50 367 739	37 437 786	289,5
Total	896 353 719	1 405 768 299	509 414 580	51,2

DÉCOUVERTES D'HUILE MINÉRALE
DANS L'AUSTRALIE OCCIDENTALE

(*Board of Trade Journal*, avril 1902).

On dit dans l'Australasian Hardware and Machinery (numéro du 1er mars) qu'un gisement de pétrole a été découvert près de l'embouchure de Warren River, dans l'Australie Occidentale. Deux prospecteurs envoyés de Perth afin d'étudier la ligne côtière entre Cap d'Entrecasteaux et Lecuwin, ont trouvé des quantités d'asphalte rejeté par la marée prés de l'embouchure du fleuve, tandis que sur un autre point, on a découvert du pétrole flottant sur la surface de la mer.

On a reconnu que cette huile était du pétrole et que les spécimens solides étaient un asphalte très riche, renfermant peu de matière minérale, mais fortement bitumineux. En avançant un peu dans l'intérieur, on trouve du schiste et des roches montrant des saturations superficielles de nature huileuse.

Le Gouvernement a accordé un espace de terrain aux prospecteurs et une compagnie s'est formée pour étudier le sol. Bridgetown, à environ 60 milles de distance est la station de chemin de fer la plus rapprochée du lieu de la découverte.

FORÊTS DE CAOUTCHOUC
AU SOUDAN

(*Board of Trade Journal*, avril 1902).

On signale une quantité considérable d'arbres à caoutchouc dans le Bahr-el-Ghazal. Le Directeur des bois et forêts a été envoyé là bas pour faire un rapport sur le rétablissement de l'industrie du caoutchouc de Bahr-el-Ghazal qui était autre fois, une des principales sources de revenu de ce district.

On espère aussi développer les forêts de caoutchouc dans le Kordofan du Sud-Ouest.

GAZ NATUREL
DANS L'AMÉRIQUE CENTRALE

(*Foreign Office Annual Series*, n° 2763).

Le gaz naturel est amené par des conduits à Chicago et s'emploie dans les maisons pour le chauffage et la cuisine, pour le chauffage des grands bâtiments et, dans une certaine mesure, dans quelques usines.

Tout ce gaz vient de la province d'Indiana.

L'Illinois, le Kangas, le Missouri et le Dakota du Sud sont aussi des centres producteurs importants.

Dans le Kangas et le Missouri, le gaz s'emploie beaucoup pour la fonte du zinc.

La production minière diminue graduellement dans les champs les plus anciens.

BIBLIOGRAPHIE

Mercérisation. — A Practical and historical Manual by the Editors of « The Dyer and Calico Printer », 2 volumes. Prix 25 sch. Heywood et Cie Lt. London, E. C. 150, Holborn, 1903.

Les lecteurs du *Moniteur scientifique* ont lu, dans le n° de février 1898, un article détaillé sur le mercérisage des fibres végétales, qui les mit au courant de la question au moment où Thomas et Prévost, à Crefeld, et Dosne, à Turin, en 1897, avaient pris des brevets importants, suivis en 1898 d'une foule d'autres sur le mercérisage.

Ce fut J. Mercer qui, en 1844, observa pour la première fois qu'en filtrant une solution alcaline concentrée à travers des tissus de coton, la fibre se retirait et devenait par contre plus épaisse et plus transparente. En outre, le poids spécifique de la solution primitive diminuait et passait de 1,3 à 1,265.

Ainsi, il conclut que l'on pouvait imiter la soie et donner à des fils ordinairement sans éclat, comme le coton ou la laine, un brillant soyeux. L'ouvrage pu-

blié aujourd'hui, en même temps que s'élève à Great Harwood le monument élevé à John Mercer, est un hommage rendu à sa mémoire. On verra le prodigieux développement pris par cette industrie depuis les premiers essais de J. Mercer, jusqu'à ses derniers perfectionnements.

C'est un traité complet de mercérisage illustré de 67 figures. Le second volume est une collection de 370 échantillons.

Le sel, les salines et les marais salants, par Larbalétrier (Albert), Professeur à l'École d'Agriculture de Grand-Jouan. Petit in-8 (*Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoires*). Broché 2 fr. 50. Cartonné 3 francs. Masson et Cie éditeurs, 120, boulevard Saint-Germain.

Le volume de M. Larbalétrier intéresse tout le monde.

Après avoir insisté sur les propriétés physiques et chimiques du sel l'auteur décrit les marais salants, surtout ceux de l'ouest de la France, puis les salins du Midi ; en quelques notions il rappelle le traitement des eaux mères, puis aborde la question du sel gemme et des salines. Le chapitre qui y est consacré contient des renseignements très documentés sur les groupes salifères de la Lorraine et des Pyrénées, ainsi que sur les célèbres salines de Wieliczka. Puis viennent les chapitres traitant des sources salées, des mines de Stassfurt, etc.

L'auteur parle ensuite des qualités commerciales des sels, des sels dénaturés, de l'analyse chimique et des falsifications du sel ; de la production, de la consommation, du commerce et du régime fiscal du sel ; enfin, il termine par des considérations fort curieuses sur les usages du sel ; usages alimentaires, salaisons, usages médicinaux, usages agricoles et industriels, etc. Un index bibliographique très complet achève d'initier le lecteur à tout ce qui a été écrit sur le sel ou chlorure de sodium.

Dorure, argenture, nickelage, galvanoplastie, par E. Keignart, *manuel pratique*, à l'usage des professionnels et des amateurs, 1 volume de 334 pages, prix 5 francs chez l'auteur, 120, rue Championnet, Paris (18e).

Cet ouvrage est celui d'un *praticien*, écrit pour des praticiens et pour des amateurs.

Sur le sujet traité, il existe un ou deux bons ouvrages, mais chers et peu accessibles aux bourses modestes : on ne peut faire état des petits traités, soi-disant bon marché, qui existent en grand nombre, et qui ne contiennent rien au point de vue pratique ; car ils sont écrits le plus souvent par des auteurs sans compétence. A ce point de vue, cet ouvrage comble une lacune.

Anleitung zur Untersuchung für die Zuckerindustrie, von prof.-Dr. R. Frühling. Friedr. Vieweg et Sohn, libraires à Brunswick, 1 vol. de 505 pages. Prix 12 marks.

Cet ouvrage qui en est à sa 6e édition est indispensable à tous ceux qui s'occupent de l'industrie sucrière. Il doit aussi figurer dans tous les laboratoires. Il dispense d'avoir recours aux traités d'analyse et de physique. Des tables très bien faites se trouvent à profusion dans cet ouvrage.

Technisch-chemisches Jahrbuch 1900, par le Dr Rudolf Riedermann. Friedr. Vieweg et Sohn, libraires, 1 vol. de 682 pages, 1902.

Cet ouvrage passe en revue tout ce qui a paru de remarquable dans la grande industrie chimique pendant l'année 1900 avec les brevets, puis à l'occasion de chaque industrie. Les ouvrages parus dans l'année sont aussi analysés. Le volume se termine toujours par le Patent-Register qui en 28 pages donne la liste de tous les brevets. Ceci est indispensable aux industriels qui veulent faire des recherches.

Subject list of Works on certain chemical industrie, in the librairy of the Patent Office, Londres, 25, Southampton Buildings Chamery Lane. W. C.

La liste des ouvrages sur les traités et matières grasses est cette année particulièrement riche depuis le manuel de Malepeyre de 1849 jusqu'à l'ouvrage de Woger de 1899.

L'industrie des métalloïdes et de leurs dérivés, par Léon Guillet, Dr ès-sciences, Ingénieur des Arts et Manufactures, professeur de Technologie chimique au Collège libre des sciences sociales. Petit in-8°, avec 28 figures. (*Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire*). Broché : 2 fr. 50 ; cartonné 3 fr.

L'*industrie des métalloïdes et de leurs dérivés* fait en quelque sorte suite à l'*industrie des acides minéraux*. Dans ce nouveau volume, M. Léon Guillet, Docteur ès sciences, Ingénieur des Arts et Manufactures, a suivi le même programme général que dans le premier. Etudiant les métalloïdes et leurs composés suivant l'ordre classique, l'auteur a divisé chaque chapitre en trois parties distinctes : l'une ayant trait à l'historique et renfermant la description des méthodes anciennes : l'autre donnant l'étude complète de la fabrication des méthodes actuelles, telles que les a conçues la technique moderne ; la troisième contenant tout ce qui est relatif au côté économique, prix de revient, débouchés, importations, exportations, producteurs et production, tarif des douanes et des transports, etc., etc.

Nous insisterons sur l'importance de cette partie, qui est appelée, nul ne saurait en douter, à rendre les plus grands services.

Parmi les chapitres qui ont attiré notre attention, nous citerons ceux relatifs à l'industrie de l'hydrogène, du chlore, du brome, de l'iode, de l'oxygène, de l'eau oxygénée, du soufre et du phosphore. A relater notamment la description des procédés électrolytiques. Enfin, pour montrer dans quels détails est entré l'auteur, nous ajouterons que la fabrication de produits nouvellement entrés dans l'industrie, chlorure de

sulfuryle, chlorure de carbonyle, sulfure de phosphore, a fait l'objet d'études spéciales.

Ce nouvel Opuscule est assuré du même succès que le premier de l'auteur, car il est appelé à rendre les mêmes services.

L'œil et l'objectif, étude comparée de la vision naturelle et de la vision artificielle, par A.-L. Donnadieu, Dr ès-sciences. Une brochure avec figures et illustrations. Prix 2 fr. 50. Paris, Charles Mendel, éditeur, 118, rue d'Assas.

On compare souvent l'appareil photographique à l'œil ; quelques auteurs n'ont pas craint d'affirmer que leur similitude est complète.

Nous recommandons à nos lecteurs cette étude comparée des deux éléments dans ce qu'ils peuvent avoir de commun ou de différentiel, tant dans leur structure que dans leur fonctionnement. Elle conduit M. Donnadieu à cette conclusion appuyée de preuves nombreuses et irréfutables, que la photographie stéréoscopique est le procédé qui, par ses résultats, par la somme de satisfactions qu'il procure, rappelle le mieux la vision oculaire, mais qu' « il ne faut pas songer à voir avec des objectifs comme avec les yeux, ou même, plus simplement, de la même manière qu'eux ».

PETITES NOUVELLES

Programme des prix Vallauri pour les années 1903-1906 et 1907-1910

L'Académie Royale des sciences de Turin, d'après le testament de son associé, M. le sénateur Thomas Vallauri, décernera un prix au savant italien ou étranger, qui du 1er janvier 1903 au 31 décembre 1906 aura publié *le meilleur ouvrage critique sur la littérature latine.*

Un autre prix sera accordé par l'Académie susdite, sans distinction de nationalité, au savant qui, du 1er janvier 1907 au 31 décembre 1910 aura publié *l'ouvrage le plus considérable et le plus célèbre dans le domaine des sciences physiques*, ce mot pris dans sa plus large acception.

Le montant de chacun des prix susdits est de 30 000 livres italiennes, net, sauf le cas d'une diminution du taux de la rente italienne.

Les prix seront conférés une année après leur échéance.

Ils ne pourront être attribués aux membres italiens, résidants, ou non résidants de l'Académie.

L'Académie ne rendra pas les ouvrages qui lui auront été adressés.

On ne tiendra aucun compte des travaux manuscrits.

Le président de l'Académie,
Enrico D'Ovidio.

Le secrétaire de la Commission,
A. Naccari.

L'Eco della Stampa

Piazza in Lucina — Rome — est l'unique bureau de coupures de journaux qui peut faire un service complet autant que régulier de la Presse italienne.

L'Eco della Stampa fournit coupures de journaux et revues sur tout sujets et personnalités.

Tarif

25 centimes par coupure de Journal ou Revue envoyée, payable fin de chaque trimestre.

Tarif réduit, payable d'avance, sans période de temps limité	par 100 coupures	. . .	20 fr.
	» 250 »	. .	45 »
	» 500 »	. .	80 »
	» 1000 »	. .	150 »

On traite à forfait.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE

MAI 1903

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO D'AVRIL 1903

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE MAI 1903

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

EFFET DES DROITS SUR L'ALCOOL

AU POINT DE VUE DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

Par **M. D. R. O. Silberrad**

Chimiste à la Commission des Explosifs.

[*Journal of the Soc. of chemical Industry*, 827 (1902)].

(*Suite et fin*) (1)

Rapport de la commission spéciale des représentants de la section du commerce des produits chimiques (chambre du commerce de Londres) de la Société de l'industrie chimique (club des droguistes) à propos de la loi sur les règlements afférants aux alcools.

La commission, après avoir pris connaissance des lois régissant l'usage de l'alcool; des règlements publiés par le gouvernement, des lois en vigueur en Allemagne et aux États-Unis recommande à l'unanimité:

1° Que l'alcool dénaturé employé comme tel dans une drogue pharmaceutique devra payer les droits au *prorata* de la quantité d'alcool réel pur contenu et cela d'après les exigences du budget du ministre des finances.

2° Que cette commission doit provoquer une conférence avec les employés de l'accise à l'effet de constater :

a) que les manufacturiers de la Grande-Bretagne et de l'Irlande ne peuvent se livrer à la fabrication de l'éther sulfurique et des autres éthers ainsi qu'à la préparation du chloroforme et de l'hydrate de chloral, etc.

b) que la permission donnée, il y a 40 ans, aux fabricants d'éther sulfurique et de chloroforme (au moyen de l'alcool méthylique) de travailler sous contrôle soit annulée. Même observation au sujet de l'hydrate de chloral.

c) qu'il serait désirable d'obtenir la permission d'employer dans des bâtiments spéciaux, sous la surveillance de la Régie, l'alcool Méthylique ou Ethylique franc de tous droits pour toutes les industries ou opérations manufacturières dans lesquelles le produit achevé ne contient plus d'alcool. Les manufacturiers désireraient fabriquer librement le chloroforme : 1° pour ne pas divulguer leurs secrets de fabrication; 2° à cause de la possibilité de faire usage d'acétone ou d'alcool méthylique; 3° par les facilités dont ils jouiraient, étant donnés les droits protecteurs sur l'alcool d'importation.

Cette conférence ayant eu lieu, il a été constaté :

1° que si l'alcool pouvait être acheté à un prix égal à celui de l'alcool allemand (en Allemagne), c'est-à-dire de 6 à 10 pences le gallon, et d'autre part si l'on pouvait travailler sans couteuse surveillance, la concurrence deviendrait possible.

En ce qui touche le commerce anglais, si le produit importé pouvait être imposé suivant la quantité réelle d'alcool détruit pendant sa préparation (y compris le droit différentiel de 4 pen.) les fabriques anglaises se trouveraient à égalité avec les usines similaires étrangères.

2° Qu'une foule de produits dont la préparation exige l'emploi de l'alcool tire cette matière première de l'Allemagne.

3° Que si l'on admettait l'emploi d'un plus grand nombre d'agents de dénaturation inoffensifs, l'usage, de l'alcool ne pourrait qu'augmenter. Qu'il serait désirable, en outre, que la récupération de l'alcool, par distillation, fut permise de manière qu'il put servir à nouveau pour d'autres opérations.

4° Que les agents de dénaturation soient meilleur marché que l'alcool ou bien que les dits agents soient eux-mêmes des ingrédients indispensables à l'opération. C'est ainsi que lorsqu'on emploie l'alcool Méthylique, les manufacturiers anglais se trouvent placés dans une situation qui ne leur permet pas de soutenir la concurrence. On pourra remarquer que l'alcool méthylique coute 1 schelling 6 pences à 2 schellings par gallon alors que l'alcool étranger est offert à 6 et 10 pences plus 4 pences de droit de douane. La différence n'est donc pas due uniquement à l'élévation du prix de l'esprit de bois employé à la dénaturation, mais également à ce fait que l'esprit de grain anglais est payé 1 schelling 3 pences par gallon alors que l'alcool étranger revient de 6 à 10 pences plus 4 pences de droit de douane.

On ne voit aucune raison pour que l'alcool anglais soit fabriqué à un prix de revient plus élevé que l'alcool allemand si cette industrie, chez nous, est intelligemment encouragée.

Il semble que le droit protecteur de 4 pences suffirait jusqu'au moment où l'industrie anglaise aurait pris un développement assez grand pour soutenir la concurrence avec l'Allemagne.

Enfin, dans une dernière entrevue, on a posé les *desiderata* suivants :

Premièrement. — Que l'emploi de l'alcool franc de droits ne devrait être concédé par les autorités compétentes que dans le cas d'une application industrielle très importante; des arrangements particuliers pourraient alors être pris; par exemple pour la fabrication de la poudre sans fumée.

On a objecté : 1° que bien peu d'industriels voudraient se soumettre à toutes les restrictions qui découleraient de l'emploi d'un alcool non imposé; 2° que ce serait créer des monopoles. (Il n'y a pas lieu de prendre en considération ce dernier point; en réalité la préparation du chloroforme, celle de l'éther, de la morphine en Angleterre sont des monopoles.)

2° Que les autorités devraient trouver un dénaturant meilleur marché que la naphtaline qui grève de 4 pences le prix du gallon.

3° Qu'elles devraient autoriser pour des industries spéciales des dénaturants spécialement choisis de manière à faire partie intégrante de la fabrication.

4° Que pour l'exportation on devrait appliquer largement le système du drawback (restitution des droits).

(1) Voir *Mercure Scientifique*, Avril 1903, p. 51.

5° Qu'ils pensaient qu'on devrait modifier les droits d'importation sur certains articles comme l'hydrate de chloral imposé sans compensation de l'alcool détruit pendant sa préparation.

Nous pourrions ainsi fabriquer le chloral employé en Angleterre et il nous serait permis d'espérer qu'on nous concéderait le drawback sur le chloral exporté.

On a dit que toutes ces industries n'existaient plus chez nous parce que nos fabricants avaient manqué d'initiative ; je ne suis pas de cet avis.

J'en donnerai un exemple, en considérant la préparation de la caféine dont le dénaturant (le thé) a permis à cette branche d'industrie de rester dans des mains exclusivement anglaises.

Aussi est-il permis de prévoir qu'une modification raisonnée des lois qui régissent les alcools permettra à nos nationaux de s'emparer d'un grand nombre d'industries exercées à l'étranger.

A propos du droit imposé à l'alcool considéré à la classe II, il m'a été impossible d'obtenir des statistiques exactes ; mais je considère la question comme peu importante attendu que, dans ce cas, l'effet de la taxe rend son emploi impossible ainsi qu'il a été déjà établi plus haut.

Sous forme de conclusion nous pouvons dire que les droits élevés imposés sur l'alcool sont l'unique cause de l'émigration d'une foule d'industries, peu importantes si on les considère individuellement mais qui, prises collectivement représentent, on peut le dire, la partie organique de l'industrie chimique.

Actuellement aucun remède sérieux ne peût être apporté au mal dont souffre le commerce britannique.

Nous ne devons pas oublier que les procédés manufacturiers subissent d'incessants perfectionnements, que les fabricants gagnent en expérience technique ; il s'en suit donc une baisse continue du prix de revient. Au reste, dans la plupart des cas, il nous serait impraticable de rattraper l'avance prise par nos compétiteurs. Et si, même par l'effet d'une nouvelle législation, ces industries pouvaient reprendre une nouvelle vie, la fabrication de certains produits bruts serait encore impossible. Je prendrai comme exemple le cas de l'éther butyrique en Amérique, où le nouveau tarif a permis la fabrication de ce corps à un prix qui peut lutter avec le produit d'importation (lequel a été préparé à l'aide de l'alcool franc de droits) ; mais les Américains sont encore tributaires des Allemands pour l'acide butyrique.

Si l'on nous concédait des facilités, il en résulterait :

1° le sauvetage des industries encore debout comme celles qui ont été énumérées aux sections 1 et 2 de la classe II.

2° un aide certain à la lente renaissance des industries complètement perdues.

3° qu'on placerait l'Angleterre à égalité avec ses compétiteurs.

4° qu'on stimulerait et qu'on faciliterait les recherches faites en vue du développement de l'industrie.

Pour rémédier à ce déplorable état de choses deux voies peuvent être suivies :

1° Adopter le système allemand et permettre l'usage de l'alcool pur, exempt de droits, pour certaines catégories d'industries ainsi que celui de l'alcool dénaturé spécialement en vue des industries pour lesquels il est destiné.

2° Adopter le système américain et imposer un droit protecteur sur tous les produits dans la fabrication desquels l'alcool est nécessaire, mais proportionnel à l'alcool employé, perdu ou détruit.

Cela nous poserait sur un pied d'égalité avec l'étranger et nous permettrait la réfaction sur l'exportation.

En terminant j'adresse mes remerciements à M. Th. Tyrer (de la maison Th. Tyrer et Cie) qui a bien voulu me donner des renseignements, au professeur Bernthsen (de la Badische Anilin und Soda Fabrik), à M. J. M. Bush et M. Brathwait (de la maison W. J. Bush et Cie), au Dr Dreyfus (de la Clayton Anilin and Co), à M. A. G. Green, M. Kraftmeyer (de la Chilwarth Gunpowder et Cie), de M. David Howard (de la maison Howard et fils), à M. Levinstein (de la maison Levinstein Ld.), au professeur Medicus (de l'Université de Wurtzbourg), au Dr Power (de la maison Burroughs, Wellcome et Co), à M. Turners (de la maison Redd Holliday et fils), à M. Charles Umney (de la maison Wrigh, Layman et Umney), au professeur Will (de la Central-Stelle.), au Dr Otto Witt enfin à tous ceux qui ont eu la complaisance de me documenter pour écrire le présent mémoire.

Discussion

M. Th. Tyrer se place dans le cas ou se trouvent, vis à vis de la Régie, les exportateurs de préparations médicinales ou parfumées (voir ce Journal (1896) p. 496). Non seulement il y a remboursement des droits mais encore bonification sur les pertes ou les erreurs possibles d'analyses.

Cette manière de procéder montre très bien le degré de confiance accordé par les autorités à tous les membres de la grande famille manufacturière.

Ces concessions ne pourraient elles donc être faites à d'autres industries employant l'alcool, — concessions, d'ailleurs, obtenues à l'instigation de la Chambre de Commerce de Londres. — Le conseil a nommé une commission chargée, de concert avec d'autres corporations, ou bien seule, de représenter au Gouvernement la nécessité qu'il y aurait de jouir des mêmes droits.

M. Grant Hooper pense, qu'en considération de l'importance des droits sur l'alcool en Angleterre, il serait désirable que chacun des intéressés donnât son avis sur les conditions sous lesquelles l'alcool franc de droits pourrait être employé sans risque de fraude pour des recherches scientifiques ou des opérations industrielles.

M. Walter F. Reid. dit que le conseil dont M. Tyrer fait partie, a nommé une commission à ce sujet, qui a déjà recueilli un grand nombre de documents.

Il ne semble pas qu'il soit bien difficile d'empêcher la fraude ; les allemands en ont trouvé les moyens,

nulle raison pour qu'il n'en soit pas de même chez nous.

En Allemagne les revenus du fisc loin de diminuer ont augmenté; conséquence naturelle de l'augmentation dans l'emploi de l'alcool d'industrie.

Les Allemands font l'usage de divers produits pour dénaturer l'alcool ainsi qu'on pourra en juger dans le tableau suivant.

Consommation de l'alcool d'industrie en Allemagne par gallons d'alcool pur (1)

	1890-1891	1899-1900
Exempt de droits pour l'usage industriel	11 206 339	22 961 325
Dénaturé à la méthode ordinaire.	5 364 847	14 418 270
» avec 5 $^0/_0$ d'esprit de bois	306 406	587 484
Dénaturé avec 1/2 $^0/_0$ de bases pyridiques	24 213	4 622
Dénaturé avec de l'eau ou du vinaigre	3 057 098	3 558 706
Dénaturé avec de l'essence de térébenthine	785 230	1 297 535
Dénaturé avec de l'huile animale.	921 748	1 734 040
» » de l'éther sulfurique	41 074	109 949
Dénaturé avec une dissolution de gomme-laque	27 559	36 011
Dénaturé avec d'autres substances	54 259	167 400

Alcool employé pur (sans dénaturant)

	1890-1891	1899-1900
Pour recherches scientifiques	30 266	42 065
Pour les médicaments	284 784	545 763
Pour le savon et la parfumerie (2).	167 136	34 559
Pour d'autres usages	359 630	507 132

Matières premières employées dans la fabrication de l'alcool

	1890-1891	1899-1900
Pommes de terre	1 685 867 tonnes	2 501 843 tonnes
Grains	350 048 »	346 754 »
Noyaux de fruit	199 890 gallons	644 750 gallons

Le point principal mis en lumière par ce tableau est que la consommation n'a pas porté de préjudice aux revenus de l'Etat.

Bien que les ivrognes peuvent boire de l'alcool dénaturé, une grande nation n'a pas à faire entrer en ligne de compte un pareil fait.

C'est seulement le manufacturier honorable seul consommateur sérieux d'alcool dénaturé, que nous avons à considérer. Le gouvernement allemand a traité ses commerçants et ses industriels avec un esprit large et libéral; il n'a rien perdu à suivre cette méthode et il est heureux d'entendre dire à M. Tyrer que notre propre gouvernement était dans les mêmes dispositions.

Le point important à considérer est que la consommation d'une grande quantité d'alcool d'industrie n'implique pas nécessairement une perte dans le revenu de l'Etat par ce que le nombre des manufactures qui emploient l'alcool est fort restreint actuellement; ainsi que cela a été clairement démontré dans ce mémoire.

On peut dire que non seulement il n'y a pas de pertes, mais qu'il y aurait plutôt augmentation.

L'influence sur la prospérité de l'agriculture est considérable ainsi qu'il ressort des chiffres fournis sur les quantités de pommes de terre cultivés en Allemagne en vue de la fabrication de l'alcool et qui se sont élevées de 1 685 867 tonnes à 2 501 843 tonnes.

(1) 1 gallon = 4,543 hectol.) — 1 tonne = 1 015 kilogr.
(2) Imposés depuis 1896.

LA PRODUCTION MINÉRALE DE L'EMPIRE BRITANNIQUE

(*Imperial Institute Journal*, avril 1902)

Le rapport sur les mines et les carrières (IVe partie. *Statistiques Coloniales et Etrangères*) que vient de publier le Ministère de l'Intérieur pour l'année 1901 se termine par un exposé général de la situation des industries minières du monde et permet de comparer la production minérale de l'Empire Britannique avec celle des pays étrangers. Un rapport semblable pour l'année précédente a été également résumé dans « l'*Imperial Institute Journal* » (vol. VII, p. 68) et l'on pourra, à titre de comparaison, se reporter à l'exposé en question.

Dans le seul Royaume-Uni, il y a eu 4 148 mines en exploitation pendant l'année 1901, occupant 814 517 personnes soit un excédent de 138 mines et de 50 351 personnes, employées par rapport aux chiffres de la précédente année, le nombre de carrières soumises à l'inspection officielle, c'est-à-dire ayant plus de 20 pieds de profondeur, a été de 6 959, employant en tout 93 895 personnes, soit une diminution de 35 carrières et de 4 100 personnes employées par rapport aux chiffres de 1899.

La proportion de morts par accident a été pour toutes les mines de 1,29 pour 1 000 contre 1,27 pour 1 000 pendant chacune des deux années précédentes tandis que dans les carrières elle a été de 1,39 pour 1 000 contre 1,19 et 1 pendant les deux années précédentes.

Le rendement total de tous les minéraux est estimé à 135 957 676 livres sterling; celui des métaux produits par la fonte des minerais extraits est évalué à 21 030 719 livres sterling contre 97 470 296 livres st. et 18 314 750 livres st. en 1899 et 77 415 063 et 13 717 512 livres st. en 1898.

Le grand accroissement constaté dans la valeur du rendement des minéraux extraits pendant l'année 1900 par rapport à l'année précédente a été dû surtout au prix plus élevé du charbon; en effet, tandis que la production de charbon n'a augmenté que d'un peu plus de cinq millions de tonnes, la valeur a accusé un excédent de 38 171 469 livres sterling.

L'exportation toutefois n'a pas été entravée par

l'élévation des prix et a atteint 44 089 197 tonnes, sans compter deux millions de tonnes de coke et de combustible breveté, ce qui représente une augmentation de près de trois millions de tonnes par rapport à l'année précédente.

Comparées au charbon qui représente actuellement 89 % de la production totale de tous les minerais exploités, les autres industries minières n'ont qu'une faible importance.

Il est à remarquer cependant, que la production de minerai de fer en 1900 accuse une légère diminution comme rendement, mais une augmentation au point de vue de la valeur, tandis que le rendement de l'or dans le pays de Galles qui était de 3 327 onces évaluées à 12 086 livres sterling en 1899 s'est élevé à 14 004 onces évaluées à 52 147 livres st. en 1900.

La contribution des différentes parties de l'Empire Britannique à la production totale de charbon et des métaux les plus importants pendant l'année 1900 est indiquée dans le tableau suivant; les quantités sont données en kilogrammes et en tonnes métriques par rapport à la production du monde; mais on se rappellera que les chiffres ne repsésentent pas la quantité des différents métaux véritablemeut produits dans chaque pays, mais la quantité représentée par le minerai extrait dans ce pays.

	Or fin	Argent fin	Charbon	Fer	Cuivre	Plomb	Etain	Zinc
	Kilos	Kilos	Tonnes métriques	Tonnes métriques	Tonnes métriques	Tonnes métriques	Tonnes métriques	Tonnes métriques
Grande-Bretagne et Irlande	415	5 936	228 794 919	4 741 835	777	24 755	4 336	9 211
Bornéo anglais	684	—	51 257	—	—	—	—	—
Guyanne anglaise	3 002	—	—	—	—	—	—	—
Nouvelle-Guinée anglaise	238	—	—	—	—	—	—	—
Canada	41 700	138 302	4 837 291	32 103	8 582	28 654	—	97
Colonie du Cap	4	—	201 636	—	6 700	—	—	—
Etats Malais confédérés	478	—	—	—	—	—	43 123	—
Côte de l'or	374	—	—	—	—	—	—	—
Inde	13 852	—	6 216 882	25 500	2	—	45	—
Natal (y compris le Zoulouland)	—	—	245 203	—	—	—	—	—
Terre-Neuve	75	—	—	180 434	2 928	—	—	—
Nouvelle-Galles du Sud	8 746	315 261	5 595 879	—	6 310	4 888	925	4 100
Nouvelle-Zélande	10 541	10 154	1 111 546	—	1	—	—	—
Queensland	21 027	3 514	505 110	—	340	208	742	—
Rhodésia	2 860	—	—	—	—	—	—	—
Australie du Sud	603	311	—	—	5 400	1 300	8	9
Tasmanie	2 244	108 560	43 700	1 549	9 766	13 347	1 832	—
Transvaal	17 704	—	—	—	—	—	—	—
Victoria	23 647	—	214 992	—	—	—	45	—
Australie occidentale	43 297	894	120 310	6 220	630	51	568	—
Total pour l'Empire britannique	188 491	582 932	247 938 725	4 987 641	41 456	73 203	51 624	13 417
Total pour le monde	393 196	5 874 284	767 636 204	40 427 435	534 735	787 841	80 643	446 373
Total pour l'Empire britannique 1899	170 287 (1)	620 975	239 995 148	5 230 063	34 507	50 964	47 148	25 120
Total pour le monde 1899	476 714	5 445 594	723 239 177	39 135 752	507 047	676 116	74 281	510 701

(1) A l'exclusion du Transvaal.

Or. — La production d'or de l'Empire Britannique est actuellement bien supérieure à celle des autres pays; elle atteint, en effet, presque la moitié du chiffre total et augmentera encore probablement.

En ne tenant pas compte du Transvaal qui figure sur le tableau pour la première fois, et des chiffres fournis par le rendement de novembre 1899 à mai 1900, la production de l'or pendant l'année 1900 accuse un excédent de 3 500 kilos sur l'année précédente.

Les accroissements les plus importants sont ceux du Canada, où la production passe de 31 670 à 41 700 kilos et de l'Inde où la production passe de 12 616 à 13 852 kilos; d'autre part, la production totale des colonies australiennes a diminué; la baisse la plus sérieuse a été constatée dans la Nouvelle Galles du sud où la production est tombée de 12 827 à 8 746 kilos.

Le notable accroissement de production au Canada est dû principalement à l'exploitation des champs d'or de Klondike dont le rendement a passé de 303 580 onces à 1 077 649 onces, soit plus des quatre cinquième du rendement du Dominion.

La Colombie anglaise accuse aussi un sérieux accroissement; le chiffre de la production atteint 231 089 onces; celui de la Nouvelle Ecosse est également plus élevé.

Il est permis de penser que l'industrie aurifère deviendra importante dans l'Ontario, quoique actuellement la production soit assez faible.

En 1900, le Canada a occupé le second rang parmi les colonies possédant des gisements aurifères; le chiffre de la production n'est inférieur que de 1 529 kilos à celui de l'Australie Occidentale et l'importance de l'industrie est indiquée par le fait que l'or représentait 43,8 % de la valeur totale de la production minérale.

Dans l'Inde, l'exploitation aurifère est à peu près limitée aux mines de Mysore; les autres gisements ne donnent qu'un rendement insignifiant et le chiffre de la production est presque le double de celui du charbon.

De toutes les colonies australiennes, l'Australie occidentale est encore le plus grand producteur, mais l'accroissement remarquable qui a été constaté pendant les deux années précédentes a subi un

arrêt et les rapports indiquent une diminution de production de 3,8 %.

Toutefois, comme le rendement des champs nouveaux est en train d'augmenter, il est à espérer que cette diminution n'est que temporaire.

Le champ du Coolgardie Oriental a produit 737 971 onces, soit presque la moitié du chiffre total; le champ du Mont Margaret, 145 689 onces et les champs du Murchison, de North Coolgardie et de Coolgardie ont produit chacun un peu plus de 100 000 onces.

La province de Victoria occupe le second rang parmi les colonies australiennes car, en plus de son rendement d'or en barres inférieur à celui du Queensland, le métal a un degré de finesse moindre et représente une quantité plus faible d'or fin.

Le champ le plus important du Queensland est celui de Charters Towers dont la production est presque égale à la moitié de la production totale, mais le métal obtenu est de médiocre qualité et ne représente qu'une moyenne de 62 % d'or fin, tandis que le champ de Mount Morgan qui vient après lui comme importance, produit un or beaucoup plus pur.

Les relevés des autres colonies ne présentent rien qui mérite d'être signalé; on peut toutefois mentionner que la méthode qui consiste à rechercher l'or en draguant les lits des rivières, et qui a été employée avec tant de succès dans la Nouvelle Zélande, doit maintenant être expérimentée en plusieurs autres pays.

A la fin de mars 1901, il y avait dans la Nouvelle Zélande 145 dragues en fonctionnement et 122 en construction; à la fin de 1900, 22 dragues fonctionnaient dans la Nouvelle Galles du Sud. On est en train d'appliquer la méthode dans la Guinée Anglaise, dans la Nouvelle Guinée Anglaise et au Canada.

En dehors de l'Empire Britannique, ce sont les Etats-Unis qui tiennent le premier rang parmi les pays aurifères; la production atteint 119 913 kilos, ce qui laisse 84 792 kilos pour la production du reste du monde.

Argent. — La production d'argent dans les possessions Britanniques a diminué de 38 000 kilos pendant l'année et ne représente plus à présent que le dixième de la production du monde.

Le Canada et la Tasmanie accusent une augmentation, très marquée pour le Canada; mais la baisse de production constatée à la Nouvelle Galles du Sud a plus que contrebalancé les excédents relevés d'autre part.

Le Mexique et les Etats-Unis sont les pays qui produisent le plus d'argent; les rendements ont été respectivement 1 923 331 et 1 862 829 kilos, soit ensemble presque les deux tiers de la production du monde.

Charbon. — L'Empire Britannique, envisagé dans son ensemble produit encore plus de charbon que les autres pays pris séparément, quoique le Royaume Uni lui-même ne vienne maintenant qu'après les Etats-Unis.

Pendant l'année que nous passons en revue, la production totale pour l'Empire Britannique a atteint le chiffre de 247 938 725 tonnes métriques, soit presque le tiers de la production totale mais la contribution des colonies n'a été que de 19 143 806 tonnes. L'excédent total sur l'année précédente a été de 7 943 577 tonnes, chiffre auquel les colonies ont contribué pour 2 775 432 tonnes, ce qui représente un accroissement de production de près de 17 % pendant l'année.

L'Inde, la Nouvelle Galles du Sud, le Canada et la Nouvelle Zélande sont les principaux centres producteurs d'or, ils donnent ensemble plus de 17 700 000 tonnes.

La production de l'Inde augmente rapidement et atteint actuellement 6 216 882 tonnes métriques dont les trois quarts environ proviennent du Bengale. Les importations de charbon, surtout d'origine anglaise, ne s'élèvent qu'à 333 000 tonnes annuellement, de sorte que la production est presque suffisante pour répondre aux besoins du Pays.

Dans les trois autres colonies, la production de charbon accuse aussi une augmentation notable, la Nouvelle Galles du Sud possède les terrains houillers les plus importants de l'Australie et sa production dépasse cinq tonnes et demie; au Canada les terrains houillers les plus importants sont situés dans la Nouvelle Ecosse et dans la Colombie anglaise dont la production représente respectivement 64 et 29 % de celle du Canada; tandis que dans la Nouvelle-Zélande où 167 mines de houille ont été exploitées en 1900, les mines les plus considérables sont situées près de Westport sur la côte occidentale de Middle Island.

La production de charbon des autres colonies est faible et le seul fait caractéristique à signaler est l'accroissement de la production dans l'Australie occidentale qui a plus que doublé depuis l'année précédente. Ce résultat doit-être attribué à la mise en exploitation du terrain houiller de Collie où trois mines sont actuellement en activité.

Parmi les pays étrangers, les Etats-Unis et l'Allemagne sont les centres les plus importants de production de charbon qui atteint respectivement 244 901 839 et 149 788 256 tonnes métriques.

Fer. — Dans les colonies, la production de minerai de fer est faible et le total accuse une diminution par suite de la baisse de rendement.

Sur un total de 4 987 641 tonnes métriques, les colonies n'ont fourni que 245 806 tonnes ce qui représente un léger excédent sur le chiffre de l'année précédente.

La Production de Terre-Neuve accuse un accroissement considérable, mais celle du Canada est bien inférieure à celle de 1899. Les pays qui produisent plus de fer que le Royaume Uni sont les Etats-Unis et l'Espagne dont les rendements respectifs ont été 14 014 475 et 5 626 410 tonnes métriques.

Cuivre. — L'Empire Britannique ne produit pas beaucoup de cuivre, l'extraction du minerai ne représente qu'un treizième du total; mais le chiffre de la production a été beaucoup plus considérable en 1900 par suite du prix élevé du métal. Ce chiffre qui

était de 34507 tonnes métriques en 1899 s'est élevé à 41456 tonnes métriques en 1900. C'est le Canada et la Tasmanie qui ont pris le plus de part à cet accroissement. Dans cette dernière colonie la source la plus importante de cuivre est la mine de Mount Lyell sur la côte occidentale dont le rendement a passé de 6157 tonnes en 1899 à 9766 tonnes en 1900.

C'est aux Etats-Unis que la production de cuivre est le plus élevé ; elle a atteint le chiffre de 275000 tonnes métriques en 1900.

Plomb. — La quantité de plomb fournie par les possessions britanniques a augmenté en 1900 de plus de 20000 tonnes métriques par suite d'un grand accroissement de production au Canada, et a représenté un peu moins que le dixième de la production du monde. La Grande Bretagne a aussi fourni 24755 tonnes métriques, ensuite vient la Tasmanie avec un rendement de 13347 tonnes.

Les principaux pays producteurs du monde sont les Etats-Unis, l'Espagne et l'Allemagne dont les rendements se sont élevés respectivement à 245757, 203744 et 121513 tonnes métriques.

Etain. — L'Empire Britannique a fourni plus des cinq huitièmes de la production du monde. La principale source de minerai est représentée par les Etats Malais Confédérés qui ont fourni 43123 tonnes d'étain sur un total de 80643 tonnes métriques pour la production du monde. La plus grande partie du minerai extrait est traitée à Singapour qui possède actuellement les plus grandes fonderies d'étain du monde entier.

La Grande Bretagne produit plus que n'importe laquelle des autres colonies et le rendement de la Tasmanie a légèrement diminué. Parmi les pays étrangers, les principaux producteurs d'étain sont les Indes orientales hollandaises, la Bolivie et le Siam.

Zinc. — Dans l'Empire Britannique, la production du Zinc a subi une diminution de presque 50 % pendant l'année que nous passons en revue par suite d'une baisse survenue dans le rendement de la Nouvelle Galles du Sud qui est tombé de 16272 tonnes métriques en 1899, à 4100 tonnes en 1900.

La Grande Bretagne seule a produit 9211 tonnes ; mais la contribution des autres colonies est insignifiante. Les principaux pays producteurs du monde sont l'Allemagne et les Etats-Unis dont les rendements ont été respectivement 153350 et 112419 tonnes métriques.

MINES ET CARRIÈRES

COMPTE-RENDU GÉNÉRAL ET STATISTIQUES POUR 1901.

(*Home office report*, 1902).

Le rapport préliminaire des Inspecteurs des mines de la Grande-Bretagne donne la production des Mines du Royaume Uni pour 1901.

Les chiffres concernant les mines exploitées conformément à la loi sur les mines de houille sont les suivants et représentent de longues tonnes.

Minéraux	1900	1901
Houille	225 170 163	219 037 240
Argile et argile schisteuse.	181 628	140 067
Argile réfractaire	2 844 676	3 834 997
Pyrites de fer	9 078	7 661
Minerai de fer	7 667 578	6 849 926
Pierre à chaux.	28 064	27 715
Huile de schiste	2 282 221	2 354 356
Pétrole	000	8
Sable	2 215	000
Grès et *ganister*	105 594	91 254
Total des tonnes	238 291 275	231 343 224

La production de houille accuse une diminution pour la première fois depuis plusieurs années. Cette diminution a été de 2,7 % et doit être attribuée en partie à des exploitations plus faibles, mais surtout e une demande moins active de la part des hauts fourneaux et des fonderies de fer.

La production des mines exploitées conformément à la loi sur les mines métallifères est la suivante ; elle est aussi indiquée en longues tonnes.

Minéraux	1900	1901
Arsenic	4 081	3 361
Pyrites arsenicales	9 573	2 578
Baryte.	27 456	26 413
Bauxite	5 779	10 191
Craie	10 214	4 564
Chert et quartz	3 721	2 976
Argile et schiste	111 570	104 907
Minerai et oxyde de cuivre	9 488	6 792
Spath-fluor	1 413	4 164
Minerai d'or.	20 802	16 374
Gypse	152 720	151 199
Roches ignées	97 698	98 912
Minerai de fer	1 863 714	1 671 025
Pyrites de fer	3 201	2 577
Minerai de plomb.	31 985	26 970
Pierre à chaux.	589 042	512 158
Minerai de manganèse	1 362	1 646
Ocre, terre d'ombre, etc.	4 270	5 228
Sel de roche	159 860	151 348
Sable	27 026	11 863
Grès	258 346	230 604
Ardoise	166 695	154 324
Minerai d'étain.	6 000	6 542
Minerai d'urane	41	79
Wolfram.	8	18
Minerai de zinc	24 675	23 582
Total des tonnes	3 590 650	3 230 565

Le rapport dit : « En examinant les statistiques de production données dans ces tableaux, on devra se rappeler que les chiffres ne représentent pas, dans tous les cas, la production totale de minerais pour l'année. De grandes quantités de différents minéraux importants tels que le minerai de fer, la pierre à chaux, le grès, l'ardoise, l'argile, etc. proviennent de carrières exploitées conformément à la loi sur carrières et d'autres sources connues dont on ignore encore le chiffre de production. Les chiffres concernant la houille, les minerais de cuivre, de plomb et de zinc peuvent cependant être regardés comme exacts.

LE MERCURE EN AUTRICHE

(*Foreign Office Annual Series*. nº 2762).

On a récemment découvert du mercure à Spizza, en Dalmatie et on en attend de bons résultats. Une commission a été nommée pour étudier la question.

A Idria, environ 1200 ouvriers sont employés d'une façon régulière. La journée de travail est de huit heures dans la mine et de dix heures hors de la mine.

La mine produit annuellement environ 800 000 quintaux de matière brute. Il existe trois hauts-fourneaux. La production est de 5 000 quintaux de mercure commercial et de 460 quintaux de cinabre (vermillon) par an.

Il semble que l'exploitation des mines ne donne pas de résultats satisfaisants et il est possible qu'on soit obligé de cesser le travail.

L'INDUSTRIE DU CUIVRE
DE LA COLONIE DU CAP

(*Board of Trade*. avril 1902)

Le *Cape Argus* du 2 avril dit qu'il est question de demander au Gouvernement du Cap d'améliorer les facilités de transport de Namaqualand et qu'une nouvelle ligne sera probablement construite jusqu'à Pella avec embranchement à Piquet berg Road. Déjà Forth Nolloh tient le quatrième rang au point de vue des exportations faites des ports coloniaux. Le chiffre de ses exportations s'est élevé à 500 000 livres sterling pendant l'année 1900.

C'est en 1852 que le minerai de cuivre a fait sa première apparition parmi les exportations de la colonie du cap avec 31 tonnes ; ce chiffre s'est élevé à 199 tonnes en 1853, 1085 tonnes en 1854 et à 3 396 tonnes en 1862. Les exportations de minerai de cuivre ont augmenté d'une manière régulière, passant de 3540 tonnes en 1863 à 30 223 tonnes en 1890 ce qui porte le total à 671 931 tonnes évaluées pour l'enregistrement au port d'expédition à 10 977 120 livres sterling.

LA CASÉINE
DANS LA
FABRICATION DU PAPIER DE COULEUR

(*Journal of the Society of Chemical Industry*, mai 1902).

La caséïne s'emploie pour fixer la couleur sur les papiers couchés, mais elle ne convient pas pour toutes les couleurs. La colle à la caséïne est bonne lorsqu'il s'agit de teintes blanches ou très pâles ainsi que pour le jaune, le rouge ou l'orangé ; mais elle ne convient pas pour les différentes teintes de vert et de bleu ou mélanges de ces tons.

Lorsque les pâtes qui renferment ces couleurs sortent de la machine à malaxer, elles sont absolument fluides et s'étendent admirablement, mais cela ne dure pas. — Au bout de peu de temps, la composition commence lentement à s'épaissir jusqu'à ce qu'il devienne impossible de l'étaler. Le papier qui en est revêtu acquiert d'abord l'aspect marbré et peu après les rouleaux de la machine ne peuvent plus prendre la couleur.

On n'a pas pu, jusqu'ici, trouver le moyen de remédier à cet inconvénient et on ne peut travailler ces couleurs que par l'ancienne méthode en les préparant avec de la bonne colle de Cologne.

La cause en doit être probablement attribuée à la combinaison du colorant avec l'alcali employé pour amener la caséïne en solution.

BIBLIOGRAPHIE

Les principes scientifiques de la chimie analytique, par W. Ostwald (traduction Hollard). Un volume in-8° carré de 220 pages (bibliothèque technologique). Prix : 5 francs. — C. Naud, éditeur, 3, rue Racine, Paris.

Voici comment l'auteur faisait connaître dans sa préface le but de son ouvrage :

« La chimie analytique ou l'art de reconnaître les corps et leurs éléments constitutifs a pris une importance capitale dans les applications de la science chimique . . . .

Il y a malheureusement très loin de l'essai pris par les applications de la chimie analytique à son étude théorique. Même dans les meilleurs ouvrages cette science se réduit presque exclusivement à supposer que les équations symboliques qui représentent les réactions se réalisent intégralement. Non seulement on laisse ignorer aux élèves, mais les analystes expérimentés eux-mêmes n'ont pas présent à l'esprit, qu'au lieu des phénomènes qu'on suppose complets, il s'en produit d'incomplets qui ne conduisent ni plus ni moins qu'à des états d'équilibre chimique, qu'il n'existe ni corps absolument insolubles, ni méthodes rigoureusement précises de séparation et de dosage.

L'analyse chimique, envisagée à son vrai point de vue, permettrait une appréciation beaucoup plus juste des méthodes et des résultats.

On comprend que dans ces conditions la chimie analytique n'ait pris, vis-à-vis des autres parties de la chimie, qu'une position *inférieure*, qu'elle n'ait joué qu'un rôle de servante indispensable d'ailleurs.

On se préoccupe beaucoup aujourd'hui d'interpréter par des théories les différentes parties de la science, et cette étude passionne beaucoup plus les esprits que les questions pratiques. On fait cependant exception pour la chimie analytique qu'on laisse affublée de théories antiques, de tournures vieillies, d'habits démodés. Quand il s'agit d'analyse, on ne se fait nul scrupule de présenter les faits sous une forme qui était déjà surannée il y a cinquante ans. C'est ainsi qu'aujourd'hui encore on se croit permis d'user d'expressions empruntées au dualisme électro-chimique de 1810 ; on admet par exemple K^2O et SO^3 comme éléments constitutifs du sulfate de potassium, et l'on

n'est pas plus avancé lorsque l'on fait entrer en outre dans le calcul le chlore tel quel et qu'on déduit de la masse totale son équivalent par rapport à l'oxygène.

Quand une explication marquée à ce coin parvient à s'imposer, c'est qu'elle a pour cela de bonnes raisons. Il faut donc avouer sans périphrase, qu'il n'a pas été donné encore de base solide et d'explication vraiment scientifique à la chimie analytique, et cela parce que la chimie théorique elle-même n'a pas eu à son service jusqu'ici des connaissances et des lois générales.

C'est depuis peu d'années seulement, grâce au rapide développement de la chimie générale, qu'il est possible de construire une théorie de la chimie analytique. Il a fallu pour cela que la théorie générale des phénomènes chimiques et des états d'équilibre fût développée . . . .

Depuis trois ans les idées nouvelles n'ont cessé de pénétrer dans l'enseignement élémentaire de l'analyse chimique ; un grand nombre d'établissements importants est innové à cette égard . . . .

Aussi est-ce avec une vive satisfaction que je livre à la publicité cette 3e édition de mon petit volume.

W. Ostwald.

L'acétylène, théorie, applications, par Marie-Auguste Morel, Ingénieur, Ancien élève de l'Ecole des Ponts et Chaussées, Directeur des usines à ciment de Lumbres. Volume grand in-8 de XII-172 pages avec 7 figures ; 1903. Prix : 5 francs. — Librairie Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55, à Paris (6e).

Malgré le nombre considérable d'ouvrages qui ont été écrits sur l'acétylène, celui-ci ne fera double emploi avec aucun d'eux, car sa conception, entièrement scientifique, le fera distinguer de tant d'autres qui n'ont été écrits qu'à des points de vue servant seulement des intérêts particuliers.

Les deux premiers chapitres de cet ouvrage sont spécialement consacrés à l'exposé des généralités sur les hydrocarbures métalliques.

L'histoire, la préparation, les propriétés et les applications du carbure de calcium font l'objet du chapitre III.

Dans les deux chapitres suivants sont étudiées les propriétés physiques, chimiques et organoleptiques de l'acétylène.

Les nombreuses applications de l'acétylène sont passées en revue dans le chapitre VI.

Enfin, l'auteur a exposé ses recherches personnelles sur les appareils producteurs de gaz acétylène dans le dernier chapitre.

Dans la partie théorique, il a relaté les différents travaux des savants français et étrangers, et dans la partie pratique, il n'a consenti qu'à parler des applications relevant de la Science et à ne donner la description que des appareils répondant aux conclusions auxquelles l'a conduit la théorie.

TABLE DES MATIÈRES

Epurâtion des eaux d'alimentation de chaudières et désincrustants, par A. Taveau, Ingénieur des Arts et Manufactures. Petit in-8 (19 fig.) (*Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire*). Broché : 2 fr. 50 ; cartonné : 3 francs. — Librairie Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55, à Paris (6e).

Tous les industriels qui emploient la vapeur comme force motrice, et ce sont jusqu'ici les plus nombreux, savent tout l'intérêt que présente pour eux la question de l'entretien des chaudières ; la sécurité exige en effet que celui-ci soit assuré d'une façon parfaite alors qu'une sage économie demande que les frais d'entretien soient les plus réduits.

De toutes les causes qui influent sur ces frais, la qualité des eaux d'alimentation est de beaucoup la plus importante ; c'est d'elle en effet, que dépend la formation plus ou moins rapide des boues et du tartre qui viennent encrasser les chaudières et nécessitent des nettoyages dont la difficulté et la fréquence sont précisément en rapport avec la qualité de ces eaux.

Or, la plupart du temps, un industriel n'a pas à choisir l'eau qu'il doit employer pour l'alimentation, celle-ci lui est imposée par la situation même de son usine ; et comme, à de rares exceptions près, cette eau est médiocre sinon mauvaise, l'industriel, s'il est vraiment soucieux du bon entretien de sa chaudière, est conduit à en améliorer la qualité par l'épuration, ou tout au moins à faire usage d'un désincrustant dans sa chaudière.

Ce volume a précisément pour but de mettre les intéressés à même de choisir le mode d'épuration ou le désincrustant le mieux approprié à leurs besoins.

Il indique d'abord quelles sont les principales impuretés de l'eau, ainsi que les méthodes d'analyse simples et faciles qui permettent de déterminer rapidement les éléments d'une épuration préalable et de contrôler les résultats obtenus par cette opération.

Les divers procédés d'épurations chimiques et physiques y sont ensuite exposés, de nombreuses figures permettant de comprendre le fonctionnement des appareils dont il est fait la description.

Les désincrustants, que certains commerçants entourent d'un véritable mystère, font l'objet d'un chapitre où sont exposés leur préparation et leur mode d'emploi.

Le volume se termine enfin par un rappel des prescriptions relatives au nettoyage des chaudières.

L'aluminium, ses propriétés, ses applications ; historique, minerais, fabrication, propriétés, applications générales, par P. Moissonnier, pharmacien principal de l'armée, chef des laboratoires de l'usine de Billancourt et du service de l'Intendance du Gouvernement militaire de Paris, ex-secrétaire de la Commission de l'aluminium au Ministère de la guerre. — Volume grand in-8 de xx-220 pages, avec 21 figures et un titre tiré sur aluminium, 1903; prix : 7 fr. 50. — Librairie Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55, à Paris (6e).

L'auteur s'est efforcé dans cet ouvrage, de montrer comment les indications, déjà si favorables, enregistrées en 1896, n'ont fait que s'accentuer avec l'augmentation croissante du titre de l'aluminium, amélioration telle que, de 900 millièmes environ en 1890, le degré de pureté est monté à 0,985 en 1895, pour arriver à 0,995 et plus en 1900. D'autre part, la production globale de 200 tonnes en 1890 est passé à 5 ou 6 000 tonnes en 1900, par l'utilisation bien entendue des chutes d'eau des Alpes : Arc, Valoirette, Rhin et de celles du Niagara.

L'auteur a suivi toute une série ininterrompue de progrès relatifs à la production industrielle d'un métal à composition et alliages bien définis, utilisable dans la confection des objets les plus variés.

Après un court historique de la question, il s'est surtout attaché à faire ressortir les applications.

C'est, au reste, dans ce sens qu'ont été dirigées ses recherches expérimentales, en réservant la protection du métal pour quelques cas particuliers seulement, mais à l'exclusion d'étamages onéreux et plus ou moins plombifères ou d'émaillages plus ou moins stables.

Le dernier chapitre comprenant les conclusions générales, et à la portée de tous, constitue le résumé de la production, des propriétés du métal et de ses alliages, avec indication des conditions à remplir en vue de leur utilisation pratique.

Les goûts accidentels dans les vins, par L. Mathieu, agrégé de l'Université, directeur de la Station œnologique de Bourgogne à Beaune (Côte-d'Or). — Une brochure, prix : 25 centimes.

Prix spécial aux Associations agricoles par commandes collectives adressées directement à l'auteur ou à la Société nationale d'Encouragement à l'Agriculture, 5, avenue de l'Opéra, Paris (5e) : 0 fr. 15.

Extrait du compte rendu de l'assemblée générale du 10 avril 1902, de la Société nationale d'Encouragement à l'Agriculture, à Paris :

« A la suite de l'intéressante conférence de M. Mathieu sur *Les Goûts accidentels des vins*, M. Ernest Menault, inspecteur général de l'agriculture et M. de Lagorsse, secrétaire général de la Société, expriment le désir que la plus grande publicité soit donnée à cette importante communication, à raison des enseignements si utiles qu'elle contient pour les viticulteurs. L'assemblée décide d'insérer dans la *Semaine agricole, in extenso*, le rapport de M. Mathieu et l'engage après entente avec la Société, à en faire un tirage à part qui serait mis à la disposition du public, à un prix réduit, la question méritant surtout l'attention des petits viticulteurs. »

PETITES NOUVELLES

La Société de l'*Air Liquide*, 62, rue St-Lazare, a décidé de mettre un jour par semaine, le vendredi, de l'air liquide à la disposition des personnes désireuses de s'en procurer en vue d'expériences ou de recherches scientifiques.

Tous renseignements complémentaires seront d'ailleurs fournis en cas de besoin au Siège social.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

(*Mercure Scientifique*, p. 107)

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière

JUIN 1903

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE MAI 1903

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE JUIN 1903

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

L'INDUSTRIE ÉLECTRO-TECHNIQUE EN RUSSIE

(*J. of the society of arts*, 861, (1902))

Jusqu'à ces derniers temps l'industrie électrique n'a progressé que fort lentement en Russie.

Une des principales causes de ce manque de développement est l'absence d'écoles pour les techniciens.

Récemment le Gouvernement et des compagnies privées ont ouvert des écoles spéciales d'électriciens ainsi que des cours d'électro-technique. L'influence de ces institutions n'a pas été longue à se faire sentir; l'industrie électrique a fait, on peut le dire, d'immenses progrès.

Une grande quantité de villes sont éclairées à l'électricité et le nombre des tramways électriques est considérable.

Presque tous les établissements importants ont adopté la lumière électrique et la distribution de l'électricité comme pouvoir moteur.

L'industrie électrique a été utilisée dans les entreprises minières particulièrement dans le sud de la Russie, dans le soudage et le raffinage des métaux, dans la production des carbures ou des hypochlorites, etc.

Avec le développement des applications le nombre des commandes d'appareils a monté dans des proportions énormes. Les dynamos, les moteurs, les transformateurs, les lampes, etc. etc., ont trouvé un large débouché.

Il n'y a, dit le consul Heenan d'Odessa, que deux fabriques d'appareils électriques et de lampes, le reste est importé.

L'Allemagne et la Suisse sont les gros fournisseurs, puis viennent l'Angleterre, ensuite les Etats-Unis, la France et la Belgique.

L'éclairage électrique des rues de Moscou et de Saint-Pétersbourg ne date que de quelques années. Actuellement il y a plus de 50 villes qui en font usage et une infinité d'autres se disposent à suivre le mouvement.

La rapidité avec laquelle l'emploi de l'électricité s'est répandue à Saint-Pétersbourg peut être donnée comme exemple de la faveur populaire avec laquelle a été accueillie ce mode d'éclairage.

La première station centrale fut installée dans cette ville en 1881 avec un pouvoir de 250 kw.

Jusqu'en 1885 d'autres stations furent édifiées mais en petit nombre. Après 1885 le nombre des stations et le pouvoir électrique monta rapidement. En 1898 il y avait 169 stations d'établies représentant un pouvoir électrique de 2900 kw.

En 1898-1899 trois nouvelles stations centrales furent construites à Saint-Pétersbourg. Actuellement le pouvoir électrique de toutes les stations centrales (non compris les stations particulières) atteint 25 000 kw. et lorsque le réseau sera complet le pouvoir électrique atteindra 30 000 kw.

Saint-Pétersbourg est éclairé au moyen de lampes à arc dans les principales rues et par des lampes à incandescence dans les voies de moindre importance.

A Moscou et dans d'autres villes — particulièrement celles situées dans les régions industrielles — l'usage de l'électricité a fait des progrès moins rapides qu'à Saint-Pétersbourg.

Au début, les stations construites étaient actionnées par des courants continus, mais dans les dernières édifiées la préférence a été donnée aux courants alternatifs mono et triphasés.

L'Electricité est également mise à contribution pour les tramways.

Le premier tramway électrique construit en Russie fut celui de Kiew qui date de 1893. Sa longueur atteint 312 milles. Ses moteurs agissent sous une puissance de 10 000 kw.

Le nombre des moteurs-cars est d'environ 300; mais beaucoup d'autres sont sans moteur.

La plupart des tramways sont actionnés par des courants continus. La longueur totale des fils conducteurs à Saint-Pétersbourg est estimée à 1 875 milles. On fait usage des conducteurs aériens ou souterrains.

D'autres villes ont en vue l'emploi de l'électricité sur une grande échelle et on projette l'établissement de stations électriques pour les chemins de fer.

Ces projets comprennent la construction d'une ligne de chemin de fer électrique reliant les villes avoisinant la frontière ouest russe et la route traversant la chaîne du Caucase entre la ville de Suhkum et une des stations du chemin de fer de Vladikavhas.

Pour cette dernière route on propose d'utiliser les forces hydrauliques captées dans les montagnes. La traction électrique est déjà employée sur les chemins de fer desservant les grandes usines de l'industrie minière.

C'est à peine si, jusqu'à présent, l'électricité a été employée pour le transport de l'énergie à grande distance. On projette cependant dans ce but d'utiliser les chutes de Marva et Imatra.

Le gouvernement russe a donné une concession à une compagnie chargée de fournir un supplément d'énergie électrique à Saint-Pétersbourg à l'aide des rapides de Volho. Le coût de l'entreprise est estimé 2 800 000 liv.

On a également en vue l'utilisation, pour le transport de l'énergie, de la force colossale du Dnieper.

Les progrès de l'industrie électro-chimique et de l'électro-métallurgie sont en relation directe avec l'utilisation de la force hydraulique comme pouvoir moteur. Par exemple il existe actuellement plusieurs usines qui extraient et raffinent le cuivre par voie électrolytique; on peut citer les importantes usines de l'Oural et du Caucase.

Ainsi les usines de Siemens à Kedabeg (Caucase) produisent annuellement 500 tonnes de cuivre. Beaucoup moins importantes sont les usines de Saint-Pétersbourg, Moscou, Nidji-Novgorod etc., qui utilisent l'électrolyse pour le raffinage du cuivre. Quelques-unes de ces mines obtiennent par l'électrolyse comme sous-produits des métaux comme le plomb et l'antimoine.

Mais il existe d'autres industries électro-chimiques

en Russie. Une usine placée près des rapides de Imatra fabrique le carbure de calcium ; d'autres usines préparent également ce corps.

Une grande manufacture a été établie à Kharkof par le gouvernement russe pour la production de la soude caustique.

On peut donc juger que les applications de l'électricité ont fait de très rapides progrès en Russie et que l'électro-chimie, en particulier, a un grand avenir dans ce pays.

Les manufactures russes ne peuvent suffire aux commandes ; les vides sont comblés par l'importation.

Les manufactures russes fabriquent de grandes quantités de cables ou de conducteurs électriques. D'énormes quantités sont importées de l'étranger.

Les instruments de mesures électriques, dont les demandes sont incessantes depuis l'installation des stations dans les villes, viennent presque tous de l'étranger. La Russie en construit fort peu.

Ces instruments sont expédiés de France et d'Allemagne.

Actuellement les lampes à incandescence ne sont pas fabriquées en Russie, elles viennent d'Allemagne, de France, d'Angleterre, d'Australie et de Suède.

Les lampes à arc sont construites en Russie mais en nombre limité ; la plus grande partie vient d'Allemagne.

Une des branches de l'industrie électro-technique est tout-à-fait russe ; c'est celle qui se rapporte à la construction des appareils télégraphiques et aux signaux en usage dans les chemins de fer. En ce qui concerne les applications télégraphiques spéciales, quelques-uns de ces instruments s'y rapportant sont construits en Russie ; mais la plus grande partie vient de Suède et d'Allemagne.

CIMENT

L'INDUSTRIE DU CIMENT PORTLAND

DANS L'ÉTAT DE NEW-YORK (1)

Les plus anciennes usines de Portland furent installées par la *National Portland-Cement* C°, East Kensington. Le ciment était préparé par voie humide en mélangeant de l'argile avec une marne ; il était très résistant. Plus tard différentes fabriques s'établirent en d'autres points. En 1882 ce fut la *Walkill Portland-Cement C°* qui se fonda et dans la suite plusieurs succursales de cette raison sociale se créèrent dans le Sud. Quelques années après Duryee installa dans ces fabriques ses fours tournants et l'expérience fut couronnée de succès. Ce fut plus tard le tour de Montézuma à voir s'installer une usine ; là, on mit en œuvre tous les nouveaux perfectionnements. Cette dernière création fut détruite par un incendie en 1892. Ici finit la première période de la fabrication du Ciment Portland dans l'état de New-York. D'autres fabriques étaient déjà en activité avant 1886 et subsistent encore aujourd'hui ; le nombre de leurs ouvriers était alors sujet à fluctuations et le développement, acquis plus tard, ne s'annonçait pas.

A l'époque actuelle voici quelles sont les fabriques qui s'occupent du Ciment-Porland :

Américan Cement C°.— L'établissement de cette société date de 1892. Deux usines furent fondées à l'ouest de Jordan, district d'Onondaga ; elles ont fonctionné sans arrêt jusqu'en 1900. A cette date elles ont été démolies puis transportées à Egypte, Pa. Les matières premières étaient de la marne et de l'argile, dont les gisements étaient voisins des installations ; non loin de la station de Jordan se trouvait un gisement de marne également exploité par la Société. La marne était blanche et l'épaisseur du dépôt variait de 2,40 m. à 4,50 m. Elle était recouverte d'une faible couche d'humus ; au dessous de lui on trouvait une argile bleutée. Après enlèvement de l'humus, on détachait la marne et l'argile et, au moyen d'un funiculaire, on les envoyait à l'usine. L'argile était alors séchée seule et broyée, puis mélangée avec la marne dans des malaxeurs. Après cela on séchait la masse pâteuse obtenue et on la coupait en blocs que l'on portait devant un séchoir. Du séchoir la masse allait au four. L'installation comprenait douze fours coulants alimentés au coke. Après la cuisson la matière était brisée dans un concasseur de Gate et Mosser et pulvérisée avec un moulin Griffin. Ce ciment était désigné sous le nom de Giant-ciment. L'analyse des matières premières et des produits obtenus est donnée ci-dessous ; ces documents ont été fournis par la société.

	Marne	Argile	Ciment
SiO^2	0,14	65,68	21,86
Al^2O^3	0,36	24,08	7,17
Fe^2O^3			3,73
CaO	53,16	2,01	61,14
MgO	1,50	1,75	2,34
SO^3	—	—	1,94

Cast Kill Cement C°.— Les établissements de cette société sont situés dans le voisinage de Smith's Landing, Green District, ils ont été édifiés dans le courant de 1889. Le premier ciment fut chargé en juillet 1900. Comme matières premières nous trouvons une argile provenant des rives de la rivière et une pierre calcaire de Helderberg Age. Au moyen d'un funiculaire on amène ces matériaux des carrières au lieu de consommation. Voici la composition moyenne des matières d'après les données de la compagnie :

	Calcaire	Argile	Ciment
SiO^2	1,54	61,92	22,48
Al^2O^3	0,39	16,58	6,52
Fe^2O^3	1,04	7,84	4,46
CaO	53,87	2,01	62,93
MgO	0,52	1,58	1,40
Alcalis . . .	—	3,64	—
SO^3	—	traces	1,30

On sèche le calcaire et on le broie dans un moulin à boulets de Smidth. L'argile est écrasée dans des cylindres et séchée ensuite. On mélange les matières

(1) *Thonindustrie Zeitung*, XXV, 1826 et 1881.

à l'état sec, puis on broie complètement la masse dans des moulins Davidsen. Les fours utilisés sont des fours tournants, ils sont au nombre de deux et donnent par jour 51 tonnes. On passe le ciment cuit dans des moulins à billes. Ce ciment porte la marque « Cats kill. » Les produits obtenus ont une composition dont l'analyse reproduite ci-dessus donnera une idée.

Empire Portland-Cement C°.— F. Millen et fils ont commencé en 1886 à fabriquer du ciment à Warners, district d'Onondaga. En 1890, l'usine était achetée par l'Empire Portland-Cement C° et bientôt on développait les constructions pour arriver à une production aussi grande que possible. Depuis cette époque la situation est stationnaire ; à part quelques interruptions motivées par des incendies la fabrication continue son allure.

Les matériaux proviennent des environs ; ce sont de l'argile et de la marne. La marne s'extrait mécaniquement tandis que l'argile est arrachée à mains d'hommes. Un chemin de fer à voie étroite sert au transport de ces substances ; chaque wagon peut contenir de 3 à 5 tonnes de matières. Les wagons montent une rampe, au moyen d'un câble, puis viennent se vider au dépôt.

Le gisement argileux est au-dessous de la marne. La marne se trouve au dessous de l'humus. La première couche est blanche ; elle a une hauteur de 1 à 2 mètres. Puis vient une autre couche grisâtre et brunâtre, de même puissance ; enfin séparée par une couche de sable des marnes, on rencontre un banc d'argile bleutée. La marne colorée est plus riche en débris organiques que la marne blanche. Ces deux marnes présentent, du reste, des variations de composition sur lesquelles on doit attirer l'attention. Voici des analyses des matières premières qui donneront une idée de leur nature :

	Marnes		Argile	
	1	2	3	4
SiO^2	0,26	0,26	40,48	42,85
Al^2O^3	0,10	0,21	20,95	13,51
Fe^2O^3	—	0,01	—	4,49
$CaCO^3$	94,39	94,03	25,80	22,66
$MgCO^3$	0,38	0,40	0,99	6,92
K^2O	—	—	3,14	3,08
SO^3	—	—	—	2,85
Matières organiques	1,54	1,68	—	—
Eau et perte au rouge	3,10	6,30	8,50	—

L'argile, employée dans cette fabrication a une teneur en carbonate de chaux plus élevée qu'aucune autre terre de l'état. Une matière s'approchant de celle-ci serait l'argile de Wayland, cette argile pour tant ne renferme pas 20 °/₀ de calcaire.

L'argile est séchée dans un appareil dit salamandre de Cummer (trois de ces appareils sont en service). De là on amène l'argile à la fabrique et on la broie ; le broyage s'effectue dans des moulins Sturtevant. L'argile est alors à l'état de poudre fine que l'on verse dans le mélangeur avec la marne qui n'a pas subi de préparation. En chiffres ronds on mélange 1 d'argile et 3 de marne. Le mélange se fait dans des caisses, dans lesquelles tournent deux gros cylindres. Les matières sont en même temps écrasées et mélangées. On termine le mélangeage dans deux malaxeurs.

La masse est alors moulée en blocs de 0,90 de longueur et de 0,13 m. de largeur, que l'on porte dans un tunnel séchoir.

Ce tunnel est alimenté par les gaz qui viennent des fours ; la dessiccation dure de 24 à 36 heures. Après la dessiccation on procède à la cuisson, qui se fait dans des fours à tranches ; on compte pour la cuisson de 20 à 25 tonnes, qui font la charge d'un four, de 4 à 5 tonnes de coke. Après refroidissement on broie une dernière fois les produits. On commence l'opération avec un concasseur Blake et on la continue dans un moulin à billes de Smidth. A la fin on emploie un tube broyeur pour amener la masse à la finesse voulue. Dans le commerce ce ciment porte les noms de « Empire » et « Flint. » La différence des deux marques est due à la qualité des produits. La première provient de la portion choisie de la fabrication, tandis que la seconde est appliquée à des produits inférieurs. La marque « Empire » renferme :

SiO^2	20,80	22,04
Al^2O^3	7,39	6,45
Fe^2O^3	2,61	3,41
CaO	64,00	60,94
MgO	—	3,53
Alcalis	—	—
SO^3	—	2,73

Glens Falls Portland-Cement C°.— L'établissement d'une usine à Glens Falls, district de Warren, date de 1893. Le ciment de cette société portait en 1894 le nom de « Iron Clad ».

On a construit six fours du système Schœfer. La société est la deuxième entreprise qui emploie, en Amérique, des fours de cette construction. Un incendie survenu en août 1899 vint détruire l'usine. On procéda à une nouvelle construction et cette fois tout fut disposé pour permettre une production de 256 tonnes par jour. L'activité déployée fut telle que l'on put recommencer en 1900.

Les matériaux mis à contribution sont du calcaire et de l'argile. Le calcaire provient de Trenton Age et se retire de carrières qui appartiennent à la Glens Falls Portland Cement C°. En triant et mélangeant convenablement les matériaux provenant des différentes couches on obtient un produit homogène et de bonne qualité. Immédiatement au dessus de ce calcaire on rencontre une argile très pure et très homogène. L'analyse des matières premières et du ciment obtenu a donné :

	Calcaire	Argile	Ciment
SiO^2	3,30	55,27	21,50
Al^2O^2	1,30	28,15	10,50
Fe^2O^3			
CaO	52,15	5,84	63,50
MgO	1,58	2,25	1,80
K^2O	—	—	0,40
Na^2O			
SO^3	0,30	0,12	1,30
CO^2	40,98	—	—
Perte au rouge	—	8,37	—

On sèche d'abord les matériaux, puis on les concasse dans un broyeur Blake. La poussière est ensuite enlevée automatiquement et, une fois le mélange opéré à sec, pulvérisé complètement dans un broyeur Griffin. Une fois réduite en poudre suffisamment fine, la masse est delayée dans l'eau, raffermie et façonnée en blocs que l'on sèche dans des canaux chauffés par les gaz perdus de la chaudière. La cuisson s'effectue dans des fours de Schœfer, chauffés au charbon.

Le broyage du ciment cuit se fait d'abord dans un moulin à billes de Smidth ; il se termine dans un tube broyeur de Davidsen.

La même société livre au commerce un ciment sableux sous la marque « Victor. »

Helderberg Cement C°.— Les usines de cette compagnie sont installées à Herve's Cave, district de Schoharie.

L'exploitation commença en 1898 sur une petite échelle. Les résultats satisfaisants de l'exploitation engagèrent à la développer, si bien que maintenant l'usine est à même de livrer 256 tonnes par jour. Ces chiffres se rapportent à l'exploitation pendant le cours de l'année 1900.

La fabrication ne présente pas de grandes différences avec celle de la société précédente. Les appareils employés sont les mêmes, sauf les fours. Ces derniers sont des fours tournants, au nombre de douze.

Les matières premières sont également le calcaire et l'argile. Le calcaire diffère du calcaire de Trenton Age. Le gisement exploité présente différents étages géologiques qui possèdent naturellement des compositions différentes. La teneur en calcaire varie du bas du gisement à la couche supérieure de 55,17 à 68,32. Le carbonate de magnésie est abondant et la roche calcaire dans sa partie la plus riche en renferme près de 20 °/₀.

Millens Portland-Cement Works. — La première fabrique fût installée à Warners (Onondaga) ; elle fut achetée par l'empire Portland-Cement C°. A la suite de cet événement une nouvelle usine fut établie à Wayland (Steuben) et commença à fonctionner en octobre 1892. Un incendie vint détruire l'établissement en juillet 1893 ; on rebâtit de nouveaux locaux et, en octobre 1893, on était à même de livrer les premiers barrils. Pour la fabrication on se sert de marne et d'argile. A Wayland même on exploite un gisement de marne. Dans l'Onondaga on n'a pas de dépôt argileux à utiliser, c'est près de Mt. Morris (Livingston) que l'on prend l'argile, à 100 kilomètres de distance de l'usine.

Voici la composition du ciment de la société :

	Argile	Marne	Ciment
SiO^2	45,21	0,42	21,08
Al^2O^3	19,08	1,08	9,56
Fe^2O^3	6,74		
$CaCO^3$	19,94	93,50	—
CaO	—	—	64,68
$MgCO^3$	3,27	2,13	—
MgO	—	—	1,85
Alcalis	—	—	0,90
$CaSO^4$	1,55	2,01	—
SO^3	—	—	1,93
Perte au rouge	4,17	0,86	—

Wayland Portland Cement C°.— La fabrication est installée à Perkingsville (Steuben) ; elle fonctionne, sans avoir subi d'arrêt, depuis 1896. Les matières premières sont une marne peu dense et une argile gris clair de Mt. Morris.

La marne renferme 95 °/₀ de calcaire en nombres ronds, quant à l'argile elle est un peu calcaire (5 °/₀ environ). Le travail ne présente pas de particularités, il est conduit à peu près de la même manière dans les usines de Wayland et de Perkingsville. Chacune de ces fabriques emploie 16 fours.

Ciment sableux.

Deux sociétés la *Standard Cement C°* et la Gleens Falls *Portland Cement fabrik C°* s'occupent de ce produit.

La marque « Victor » citée précédemmont à propos de la *Gleens Falls Portland Cement fabrik C°* est obtenue en mélangeant parties égales de sable et de ciment Portland.

Ciment Portland naturel.

Deux compagnies exploitent une roche qui, sans mélange aucun, donne directement du ciment Portland.

Ciment de Laitier.

Il n'y a pas d'usines préparant de ciment de laitier dans l'état de New-York. On a parlé de la fondation de compagnies en vue de cette fabrication, mais rien n'est encore définitivement installé.

***

Comme on le voit par l'exposé ci dessus les usines à ciment de l'état de New York mettent à contribution des argiles et des marnes pour la plupart. Un changement, qui s'est produit dans le courant de 1900, a amené pourtant à développer la fabrication à base de calcaire et d'argile.

Si l'on examine maintenant le mode de chauffage adopté on trouve qu'en 1899 on n'employait pas de fours tournants et que l'introduction de ces appareils date seulement de 1900. Pendant cette année on a installé deux de ces instruments. Les usines qui fabriquent les ciments à base de marne et d'argile ont gardé leur ancien matériel.

En général la fabrication du ciment Portland, dans l'état de New-York est au-dessus de la moyenne. Ce résultat est la suite des essais soigneusement faits sur les ciments pendant ces dernières années. Les produits offerts ne répondaient pas aux conditions exigées pour les constructions officielles. Les fabricants ont dû alors faire des efforts pour se mettre dans les conditions voulues.

PIERRES RÉFRACTAIRES BASIQUES

(*Tonindustrie Zeitung*, 1903, 108)

Pour l'obtention de pierres réfractaires basiques on prépare les deux mélanges de matières suivantes : de la craie ou du calcaire sont broyés et passés au tamis de telle sorte que l'on obtienne deux grosseurs de grains : 1 à 1,5 millimètres et 0,5 à 1 millimètre de grain. On mélange l'une avec l'autre parties égales de ces deux grosseurs. C'est le mélange I. Le mélange II s'obtient en prenant 90 de chaux fraîchement éteinte ou de craie finement pulvérisée (toutes deux doivent être exemptes de composés ferriques et de silice) et 10 d'une argile aussi riche en alumine que possible et réfractaire, cette dernière doit également ne contenir que très peu de fer et de silice. Les mélanges I et II sont mêlés dans le rapport de 80 à 20, additionnés d'eau en quantité suffisante pour pouvoir mouler en briques. On transforme la masse plastique en briques et l'on cuit les briques sèches à haute température.

En prenant les rapports précédents et les dimensions de grain données plus haut on obtient des pierres très solides résistant à une forte pression. Si l'on laisse agir l'eau sur elles les grains de chaux s'hydratent sans amener de rupture des pierres; l'hydratation vient boucher les pores et donner de la compacité. Avec une composition du calcaire répondant à 50 % CaO, 49 % $CO^2 + H^2O$ et 1 % d'impuretés et une composition d'argile correspondant à 40 % Al^2O^3, 45 % SiO^2, 13 % H^2O et 2 % d'impuretés la pierre terminée contient :

CaO	94,7
Al^2O^3	1,6
SiO^2	1,8
Impuretés	1,9
	100,0

Glasenapp indique que les pierres basiques peuvent être utilisées dans les fours à cuire le ciment et aussi dans la région du four où se fait le ramollissement.

Le dévonien moyen de la Baltique est riche en calcaire dolomitique qui peut fournir une bonne matière première pour fabriquer ces nouvelles pierres basiques, et cela d'autant mieux que la dolomie cuite s'éteint plus difficilement que le calcaire pure calciné. D'un autre côté il y a des calcaires argileux en quantité suffisante pour fournir la matière agglomérante.

ÉTUDE

SUR LES RESSOURCES MINÉRALES DE L'ALASKA

(*The Engineering and Mining Journal*).

La production d'or et d'argent dans l'Alaska au cours de l'année précédente a atteint près de 8 000 000 dollars, tandis qu'elle n'était que de 2 500 000 dollars en 1897. La légère baisse de production par rapport à 1900 est due en grande partie à l'inactivité des champs de Nome qu'il faut attribuer aux complications légales annoncées d'une façon si détaillée dans la presse quotidienne.

Par suite du développement de nouveaux placers, de l'exploitation systématique des anciens, de celle des gisements de cuivre récemment découverts, ainsi que de l'activité de l'industrie minière du quartz au sud-est de l'Alaska, la valeur des produits minéraux pendant les 5 années à venir promet d'augmenter dans les mêmes proportions que pendant les 5 années écoulées. Le congrès a donc agi sagement en augmentant les crédits réservés aux travaux du département géologique des Etats-Unis dans le Territoire ; ces crédits qui étaient de 5 000 dollars en 1897 ont atteint 60 000 en 1902. Cette somme même est encore faible si l'on considère que la superficie dont on doit faire le relevé géologique et typographique comprend près de 600 000 milles carrés, soit environ le cinquième de la superficie des Etats-Unis. Les richesses minérales les plus importantes de l'Alaska sont l'or, l'argent, le cuivre, le plomb, le zinc, le marbre, le charbon et peut être le pétrole et l'étain. Les gisements de chacun de ces minéraux devraient faire l'objet d'une étude particulière mais jusqu'ici le Département géologique n'a fait faire que des recherches d'un caractère général.

Avec le crédit actuel, on peut mettre quatre ou au plus cinq équipes dans le champ et de cette manière, il faudra environ 25 ans pour terminer les travaux préliminaires.

Tandis que les demandes de travail sont nombreuses dans toutes les parties du Territoire, on a jugé préférable de dépenser environ la moitié du crédit de l'année dans le bassin de Copper River. On espère aussi terminer la reconnaissance de ce bassin à la fin de cette saison. Les résultats les plus importants seront des données plus exactes concernant les deux ceintures de cuivre de la région et les champs d'or de Christochuia.

M. J. C. Schrader aura la direction du groupe dans la moitié septentrionale de la région et sera accompagné de M. D. C. Witherspoon, topographe.

Le groupe des producteurs de la partie méridionale sera sous la direction de M. T. G. Gerdine, topographe, avec M. Walter C. Mendenhall, géologue. Chaque groupe aura un équipage de 10 à 15 chevaux et comprendra 5 ou 6 porteurs. Les provisions ont déjà été transportées de Valdès à la côte pendant l'hiver dernier et le groupe commencera à se mettre à l'œuvre le 1er mai.

En outre des travaux d'études auxquels on va se livrer dans les régions de richesses minérales connues, le département de Géologie essaye de faire la reconnaissance des régions inexploitées dans le double but de recueillir des données générales au point de vue géographique et topographique et, s'il est possible, de découvrir de nouveaux terrains susceptibles d'être exploités comme source de production minérale. C'est pour cette raison qu'on se propose d'envoyer un autre groupe exploiter la pente Nord-Ouest de la chaîne de l'Alaska. La région qui s'étend entre les sources de Kuskokwin et le Tanana et le Yukon est la plus grande surface inexploitée au sud du Yukon.

M. Alfred H. Brooks aura la direction de ce groupe

qui comprendra M. D. L. Reyburn, topographe et M. L. M. Prindle, géologue assistant et quatre porteurs. L'équipage sera de 20 chevaux et le groupe des prospecteurs débarquera à Tyoneck, dans la petite baie de Cook, vers le 1er Mai. Il prendra la route du Nord-Ouest en traversant le défilé Skwentna jusqu'aux sources du Kuskokwin, puis se dirigera vers le Nord-Est jusqu'au Tanana. Si on en trouve le temps, on examinera les champs d'or du fleuve Chena et de la crique Baker.

Comme le bois accessible commence à s'épuiser le long du Yukon, les sources de charbon prennent de l'importance dans cette région. Ceci formera l'objet de recherches spéciales qui seront dirigées par Mr Arthur J. Collier accompagné de Mr. Sydney Paige assistant. M. Collier donnera également son attention à ceux des placers d'or qu'il trouvera accessibles dans la route qu'il suivra le long du Yukon.

Dans la partie Sud-Est de l'Alaska où l'exploitation des filons exige des capitaux plus considérables, les études de prospection doivent avoir un caractère tout différent de celles de l'intérieur,

Les cartes doivent être établies sur une plus grande échelle et avec une exactitude rigoureuse pour répondre aux besoins du prospecteur et du mineur.

Par suite des bois qui s'étendent sur toute cette partie de la côte, ces travaux d'étude représentent des frais considérables.

Le département de géologie commencera ses travaux en étudiant la topographie de l'importante région minérale adjacente à Juneau. — M. W. J. Feters sera chargé d'établir cette carte topographique dont l'échelle sera de 1 pouce par mille. C'est elle qui servira de base pour l'année prochaine pour un travail géologique détaillé.

PRODUITS CHIMIQUES FINS
HUILES ESSENTIELLES — INDUSTRIE DE CHYPRE

(*J. of the Soc. of Chem. Ind.* 1565 (1902))

Extrait du rapport annuel présenté par le département de l'agriculture à Chypre (1901-1902).

Huile de thym rouge. — La production et la vente de cette essence se sont faites dans de bonnes conditions et semblent établies d'une façon définitive. La quantité d'essence produite en 1901-1902 se monte à 1 086 liv. contre 615 liv. en 1900-1901, et 237 liv. 1899-1900.

De la quantité produite en 1901-1902 871 1/2 liv. ont été vendues à Londres à 3 sch. la livre et le reste soit 214 1/2 expédiées à Leipzig au prix de 10 francs le kilogramme ou 3 sch. 7 1/2 p. la livre.

Ces chiffres montrent que la distillation du thym rouge, quoique de création récente, a été établie sur des bases sérieuses et qu'elle est en progrès.

Essence de rose. — L'essence de rose continue depuis 1897 à être distillée à Milikouri. De nouvelles plantations de rosiers, en vue de la distillation ont été établies dans les deux plus importants centres où se fait la distillation de l'eau de roses. L'année dernière semblable plantation a été faite près de Prodomos.

Huile de Marjaram. — Au sujet de cet essence le directeur de l'Agriculture écrit : « A la demande faite l'année dernière par une importante maison de Leipzig je me prépare à lui expédier, comme essai, une petite quantité d'une espèce d'huile de Marjaram.

« Si le marché peut s'accommoder de la vente de cette huile essentielle la distillation de la plante qui croit abondamment dans les forêts des districts de Kyremo et de Papho, sera l'origine d'une nouvelle industrie locale. »

Outre ces trois huiles essentielles d'autres plantes à essences que la douceur du climat de l'île permettrait de cultiver, fourniraient certainement des produits d'excellente qualité.

PRODUCTION MINÉRALE
EN BOSNIE

(*The Engineering and Mining Journal*, 139 (1902))

La production minérale de la Bosnie y compris l'Herzégovine a fait de sérieux progrès depuis que ces deux pays sont dans le protectorat de l'Autriche.

Le rendement des minerais pour 1901 peut se décomposer comme suit en tonnes métriques :

Minerai de cuivre	3 696	tonnes
» » noir	1 041	»
» de fer	122 569	»
» de chrome	505	»
» de manganèse	6 346	»
Pyrites de fer	4 570	»
Lignite	445 007	»
Sel tiré des salines et des lacs	1 558 581	hectol.

Les productions métallurgiques (hauts-fourneaux, charbon de bois).

Gueuse de fonte	35 164	tonnes
Ferro-manganèse	4 131	»
Fonte	1 445	»
Fer en barres ou puddlé	16 509	»
Matières forgées	163	»
Lingots d'acier	18 120	»

Tous ces articles sont en augmentation excepté les matières forgées.

La production du cuivre s'est élevée à 199 tonnes en lingots et de 38 tonnes en feuilles et autres articles au marteau soit un total de 237 tonnes.

En fait d'autres métaux on signale 9 300 kilogs de mercure.

La production du sel par évaporation a été de 16 865 tonnes avec une augmentation de 1 066 tonnes sur la production de l'année dernière.

La valeur totale des minéraux bruts ou traités peut être estimée à 7 234 808 kroner ; les métaux ont produit 3 042 041 kroner ; soit un total de 10 276 849 kroner ou 2 086 200 livres.

Cette estimation indique une augmentation de 9,7 % sur l'année 1901.

ENGRAIS — TUNISIE

PHOSPHATE DE CHAUX NATUREL

(*J. of the Soc. of Chem. Ind.* 1564 (1902))

Un décret beylical du 22 Août 1900 a apporté la modification suivante au décret du 1er décembre 1893 touchant l'extraction des dépôts de phosphate de chaux.

« La surface exploitée ne doit pas dépasser 2000 hectares (4942 acres) et les deux points extrêmes compris dans cette surface ne doivent pas être distants de plus de 10 kilomètres (6 1/2 milles) l'un de l'autre.

La demande doit être accompagnée d'un plan à l'échelle de $\frac{1}{50000}$ donnant un croquis général de la configuration du terrain, la position des affleurements, ainsi que le tracé du périmètre. »

Les dépôts de phosphate sont situés à Gafsa, à Kalaat-es-Senam et à Kalaat-Djerda. — En 1898 deux tonnes de ce produit furent expédiées en France. Un an après le trafic était assez solidement établi pour permettre de constater l'importation de 21 464 tonnes en France ; 10 425 tonnes en Angleterre ; 8633 tonnes en Italie ; 11 414 tonnes en Allemagne ; 6 771 tonnes en Hollande. En 1900 ces quantités étaient triplées mais les proportions étaient changées en faveur de l'Angleterre qui au lieu d'un sixième, reçut plus du tiers de la quantité exportée, c'est-à-dire 59 112 tonnes sur 164 633 tonnes. La France importa 46 910 tonnes, l'Italie 35 667 tonnes, (avec une augmentation de 300 %), l'Allemagne 15 352 tonnes ; la Hollande 7 592 tonnes.

L'année dernière l'exportation était encore en augmentation.

PRODUCTION DU GRAPHITE

AUX ÉTATS-UNIS

(*Journal of the Society of Chemical Industry*, 1901 (1902))

La production du graphite cristallin en 1901 s'est élevée à 3 967 612 livres représentant une valeur de 135 914 dollars alors qu'en 1900 elle avait atteint le chiffre de 5 507 855 livres évaluées à 178 761 dollars.

La plus grande partie de ce graphite provient des mines de Ticonderoga (N. Y) dans le Chester Co ; Pa. La mine du comté de Clay, qui était en exploitation en 1900, a produit environ 150 tonnes pendant l'année 1901.

La production du graphite amorphe en 1901 a été de 809 short tonnes (907 kilogs) évaluée à 31 800 dollars.

Sous ce titre est compris le graphite anthracite du Rhode-Island ainsi que le Baraga-graphite du Michigan.

A cette production on doit ajouter les mines de Georgia, Montana, Dakota, New-Jersey toutes en pleine activité.

Dans ce total sont comprises 2 500 tonnes de matières extraites qui n'attendent plus que les opérations de nettoyage pour pouvoir être mises en vente.

La quantité de graphite importée aux Etats-Unis en 1901 s'élève à 14 320 long tonnes (1 015 kilogs) évaluées à 895 375 dollars.

La production américaine du graphite cristallin représente donc un peu plus du dixième de la consommation annuelle. La plus grande partie de cette importation provient des mines de Ceylan.

La production du graphite canadien s'est élevée en 1901 à 2 190 short tonnes (907 kilogs) — valeur : 44 380 dollars.

La plus grande partie vient des mines de Brougham dans le comté de Benfrew (Ontario).

La fabrication du graphite artificiel a rapidement augmenté. En 1901 elle s'est élevée à 2 500 000 livres — valeur : 119 000 dollards. — En 1900, la production égalait 800 750 livres — valeur : 68 860 dollars. — En 1897 la production était de 162 382 livres — valeur : 10 149 dollars.

Plus de la moitié de cette production en 1901 était livrée sous forme d'électrodes destinées à la préparation de la soude et des hypochlorites. Le reste était destiné à la peinture, comme lubréfiant, pour la fabrication des crayons, des creusets, etc.

HUILE D'OLIVE

GRIGNONS D'OLIVE EN TUNISIE

(*J. of the Soc. of Chem. Ind.* 1564 (1902))

La culture de l'olivier à Tunis a pris de grandes proportions depuis quelques années. On a établi de nombreux moulins et en général une machinerie très perfectionnée.

Il en est résulté que la qualité de l'huile s'est grandement améliorée. Les produits de Sfax sont très demandés actuellement.

La récolte des olives ayant été médiocre pendant ces dernières années en Italie les producteurs de ce pays ont fait d'importants achats à Sfax.

Même fait à constater pour Nice.

Sur le total des exportations en 1901 c'est-à-dire 232 712 livres, la France a reçu 158 152 livres. — L'Italie 66 580 livres. — Malte 3 777 livres. — L'Angleterre 736 livres. Les droits d'exportation sont de 2 sch. 5 p. par 50k,78.

Les grignons — sous-produits de l'olive — sont épuisés de l'huile qu'ils contiennent. Cette huile sert à la fabrication du savon expédié en grande partie à Malte.

En 1899 le commerce anglais acheta 8 678 livres de savon sur un total de 10 396 livres. — En 1900, sur un total de 13 497 livres de savon fabriqué, 10 773 furent expédiés à Malte et en Angleterre. En 1891 11 004 livres ont été expédiées à Malte sur un total de 13 386 livres.

Le négoce anglais importe environ 40 % de sulfate de soude et de soude caustique de la quantité totale employée en Tunisie pour la fabrication du savon.

Les droits sont de 5 % *ad valorem* sur la soude naturelle ou artificielle, sulfate de soude ou soude caustique.

Le savon de toilette anglais se vend bien en Tunisie mais il importe qu'il soit fortement parfumé ; c'est une question *sine qua non* quelle que soit la qualité de la pâte.

Les droits sont de 8 % *ad valorem.*

L'INDUSTRIE DE L'INDIGO AUX INDES

La table suivante dans laquelle on a relevé les exportations de l'indigo pour les six dernières années montre clairement les efforts de l'introduction sur le marché de l'indigo artificiel.

Années	Calcutta cwt	Madras cwt	Autres cwt	Pertes Total cwt
1896-1897	109 101	43 680	16 842	169 523
1897-1898	71 364	48 165	14 320	133 849
1898-1899	81 729	42 760	10 648	135 187
1899-1900	59 078	39 853	12 489	111 420
1900-1901	71 637	18 940	11 914	102 491
1901-1902	55 038	25 400	9 312	89 750

(*Imp. Inst. J.*, oct. 1902).

L'ARSENIC DANS L'ONTARIO

En 1899 les mines de Deloro ont produit 50 tonnes d'arsenic blanc, en 1900 la production s'élevait à 270 tonnes et en 1901 elle passait à 620 tonnes. La méthode d'extraction employée est décrite dans le « *Report of the Ontario Bureau of Mines* 1902, 101.

L'ARSENIC BLANC RAFFINÉ
TITRANT 99,6

Aux Etats-Unis la *Puget Sound Reduction C°* seule productive d'arsenic a mis sur le marché 300 tonnes d'arsenic blanc.

(*Eng. and Mining J.* oct. 1902).

DÉCOUVERTE DU MERCURE
AUX INDES

D'après l'*Eng. and Mining J.*, on aurait découvert d'importants gisements de minerai de mercure dans le voisinage de Devil's d'Hill entre Tellicherri et Cannadore dans la présidence de Madras.

LA TOURBE DANS L'ONTARIO

De nombreuses tentatives ont été faites tout récemment en vue d'utiliser la tourbe comme combustible mais il semble, que malgré les sommes considérables dépensées en installation, machines, etc..., on en soit encore à la période des tâtonnements. Cependant l'usine située à Stratford qui est à plus de 5 kilomètres d'une voie ferrée produit environ 25 tonnes de combustible par jour qui se vend à Toronto jusqu'à 26 francs par tonne.

Le Canada consomme annuellement environ 3 millions de tonnes d'anthracite qui vient entièrement de Pensylvanie. (*U. S. Cons. Rep*).

ALUMINE & ALUMINIUM
AUX ETATS-UNIS

En 1901 les Etats de Géorgie, Alabama et Arkansas ont produit 18 905 tonnes de bauxite. Du Sud de la France on a importé la même année 18 313 tonnes. Cette quantité exceptionnelle est dûe à l'abaissement dans le prix de transport.

La Pittsburg Reduction Co se propose d'installer à Massena N. Y. une usine pour la production de l'aluminium par le procédé Hall, l'installation coûterait 500 000 dollars et 600 ouvriers y seraient employés. Dans ces 2 usines de Niagara Falls on a produit, en 1901, 7 150 000 livres d'aluminium brut d'un evaleur de 2 360 000 dollars.

LE NICKEL AU CANADA

The international Nickel Co au capital de 8 millions de livres sterling a récemment acheté d'importantes mines de nickel et est tombé d'accord avec la Compagnie française du nickel pour ce qui concerne la production, le prix de vente, division du marché etc.

Pendant les dix dernières années on a extrait en Ontario 1 306 722 tonnes de minerai de cuivre-nickel qui ont produit 26 606 tonnes de nickel et 28 070 tonnes de cuivre. La table suivante montre la progression de cette industrie dans l'Ontario de 1897 à 1901.

	1897	1898	1899	1900	1901
	Tonnes	Tonnes	Tonnes	Tonnes	Tonnes
Minerai extrait . .	93 155	123 920	203 118	216 695	326 945
Matte ordinaire produite	13 706	21 101	19 109	23 336	295 588
Matte riche	328	104	106	112	15 546
Teneur en nickel. .	1 999	2 783	2 872	3 540	4 441
Cuivre	2 750	4 186	2 834	3 364	4 197

BALATA : ARRÊTÉ DES DOUANES
(ÉTATS-UNIS)

(*Board of Trade J.* avril 1902).

Les feuilles de *balata* (subtance qui ressemble au caoutchouc et à la gutta-percha) sont soumises à des droits de 30 ou 35 % ad valorem conformément aux paragraphes 449 ou 450 du tarif selon qu'elles se rapprochent du caoutchouc ou de la gutta-percha.

LE PLOMB ANTIMONIÉ
AUX ÉTATS-UNIS

(*J. of the Soc. of chem. Ind.* 156 (1902))

Le raffinage du plomb argentifère donne comme ous-produit le plomb antimonié dont la production endant l'année 1901 s'est élevée à 9665 tonnes pour n rendement total de 355 786 tonnes.

Le plomb antimonié ou plomb dur devait autrefois ontenir 10 à 12 % d'antimoine ; mais en 1896, le lus souvent, cette teneur s'élevait à 18 et 20 % et tteignait parfois 30 et 40 % alors que la matière remière contenait 6 à 10 onces d'argent par tonne ; ette richesse était suffisante pour payer les frais de éparation.

Actuellement, cependant, les analyses de plus de 500 échantillons démontrent que la moyenne peut être ainsi établie :

Plomb	77,96	Avec seulement $\frac{8}{100}$ d'once d'or et 2,45 onces d'argent par tonne de 907 kil.
Antimoine . .	20,99	
Arsenic . . .	0,62	
Cuivre	0,37	
	99,94	

Le plomb antimonié contenant 60 % d'antimoine peut être traité mais celui que n'est riche qu'à 25-30 % convient pour le marché.

BIBLIOGRAPHIE

Les Nouveautés chimiques pour 1903, par C. Poulenc, docteur ès sciences. 1 vol. in-8 de 326 pages avec 186 figures, 4 fr. (Librairie J.-B. Baillière et Fils, 19, rue Hautefeuille, à Paris.)

Le volume de M. C. Poulenc, où sont méthodiquement passés en revue les nouveaux appareils de laboratoire et les méthodes nouvelles de recherches appliquées à la science et à l'industrie, rendra de grands services aux chimistes, en raison de l'extension toujours croissante que prennent les publications françaises et étrangères de chimie pure et appliquée.

On a rangé dans un premier chapitre les nouveaux appareils de physique, s'appliquant à la chimie : détermination des densités, des hautes températures, des points de fusion, etc.

Le 2e chapitre comprend les appareils de manipulation chimique : brûleurs à gaz, étuves à dessiccation, régulateurs de température, appareils d'extraction, appareils à productions de gaz, etc.

Le 3e chapitre passe en revue les appareils d'électricité se rattachant aux opérations chimiques, régulateurs, interrupteurs, transformateurs, voltmètres, etc.

L'électricité, aussi bien par les phénomènes électrolytiques qu'elle produit que par ses actions thermiques, a permis à la chimie d'entrer dans une voie nouvelle féconde en résultats. En même temps qu'elle a doté l'industrie de méthodes nouvelles, elle a apporté dans les laboratoires des moyens d'investigation d'une haute valeur : c'est ainsi que de nombreux appareils aussi simples qu'ingénieux viennent de faire entrer le chauffage électrique dans le domaine de la pratique, ce qui permet d'aborder les plus hautes températures avec la plus grande rapidité et la régularisation précise et facile.

Le 4e chapitre est destiné à l'analyse en général, puis à l'analyse des gaz, à l'analyse métallurgique, aux analyses d'industrie chimique, à l'analyse des substances alimentaires et à l'analyse médicale (uréomètres, dispositifs, cryoscopiques, etc.)

Enfin, dans le 5e chapitre, ont été rassemblés tous les appareils intéressant la bactériologie.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

INGÉNIEUR-CHIMISTE, Ancien directeur de fabrique de soude et d'acide sulfurique, acide tartrique, sels d'étain, matières premières pour matières colorantes, matières colorantes, cherche situation dans l'industrie chimique.

S'adresser au Bureau du Journal I. E.

INGÉNIEUR-CHIMISTE, Directeur très expérimenté dans l'Industrie : Personnel, matériel, etc. Ancien élève de l'Ecole de Physique et Chimie de Paris. Ex agréé Chimiste-Expert de la Ville de Paris. Lauréat de l'Association des Chimistes. Ex Moniteur des Hautes-Etudes au Collège de France. QUINZE ANS DE PRATIQUE INDUSTRIELLE dans des branches très variées tant en qualité d'Ingénieur-Chimiste que de Directeur. Médaille d'or de collaborateur industriel. Les plus élogieux certificats. Les meilleures références. Cherche situation de Directeur ou d'Ingénieur-Chimiste.

Ecrire : THÉPOT, 1, Rue d'Angoulême, PARIS.

CHIMISTE ayant travaillé plusieurs années dans l'industrie des produits pharmaceutiques chimiques, acide acétique et sels, puis dans les parfums, demande situation dans Industrie ou Laboratoire.

S'adresser G.P.R. Bureau du Journal.

Une Dame Chimiste Diplômée,

Docteur ès sciences, connaissant plusieurs langues, allemand, italien, russe, désire une place en France ou à l'Etranger, dans une fabrique de parfumerie ou de produits chimiques et pharmaceutiques, ou dans un laboratoire d'analyses alimentaires. Ses références sont à disposition.

Ecrire : M. R. Bureau du Journal.

(*Mercure Scientifique*, p. 107)

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière

JUILLET 1903

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE JUIN 1903

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE JUILLET 1903

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

L'EXONÉRATION
DES DROITS SUR L'ALCOOL
EMPLOYÉ AUX RECHERCHES CHIMIQUES

(*J. of the Soc. chem. Ind.*, 1562 (1902).)

La lettre suivante a été adressée à l'éditeur du *Times* par Sir H.-E. Roscoe F. R. S. et le professeur Harold B. Dixon F. R. S., l'un comme président et l'autre comme secrétaire de la commission de l'Association Britannique nommée l'année dernière pour obtenir du gouvernement britannique la franchise des droits sur l'alcool employé à des recherches de laboratoire.

« Monsieur,

« Il y a fort longtemps que les travailleurs scientifiques en Angleterre se plaignent du droit très lourd qu'ils payent sur l'alcool pur employé a leurs recherches.

« Deux raisons démontrent le mal fondé de cette mesure : 1° l'alcool mis en œuvre est ou détruit ou récupéré de façon qu'il ne peut plus servir à aucun usage domestique ; 2° les autres pays du continent : Allemagne, France, etc. n'acquittent aucun droit. L'Angleterre se trouve donc dans une situation inférieure. A la réunion de l'Association Britannique tenue l'année dernière, à Glasgow, une commission fut nommée, à l'effet de se mettre en rapport avec le Ministère de l'Intérieur, dans le but de rechercher les voies et moyens de faire disparaître cet état d'infériorité que le gouvernement a lui-même reconnu cette année lors de la discussion du budget.

« Nous sommes heureux de constater qu'on a accueilli très favorablement nos observations. On nous a montré le désir sincère de donner toutes les facilités possibles aux savants qui s'occupent de recherches scientifiques, ainsi qu'on le verra ci-dessous à la lecture des règlements qui viennent d'être édictés.

« Le secrétaire du ministère de l'Intérieur nous informe que ces règlements s'appliquent aussi bien à l'alcool méthylique pur qu'à l'alcool éthylique, etc.

« Nous sommes, etc.

« H.-E. Roscoe, *Président*.
« H.-B. Dixon, *Secrétaire*. »

Règlements pour l'usage de l'alcool, exonéré de droits dans les universités, collèges, etc.

1° Une demande peut être faite par une administration ou ses représentants en montrant la situation particulière de l'université, collège, etc. au point de vue de l'enseignement, le nombre des laboratoires qui en font partie, l'usage ou les usages auxquels les deux alcools sont destinés, la quantité dont on désire disposer pendant une année.

De plus, si cette quantité atteint 50 gallons ou au-dessus, on donnera le nom ou les noms des cautions et on fera une soumission par laquelle on garantira que les alcools seront exclusivement employés pour le but spécifié.

2° Les alcools reçus par une institution quelconque doivent être employés dans les laboratoires mêmes de cette institution. Ils ne doivent pas être distribués dans les laboratoires d'une autre institution ou employés pour un but autre que celui pour lequel ils ont été autorisés.

3° Ne sont admis en franchise de droits que les alcools anglais ou les alcools étrangers non raffinés d'une force alcoolique non inférieure à 50° ov. proof (c'est-à-dire ne contenant pas moins de 80 % en poids d'alcool absolu). Les droits différentiels seront acquittés en ce qui concerne les alcools étrangers.

4° Les alcools seront reçus d'une distillerie ou d'une accise, ou encore de l'entrepôt des douanes et (à moins de permission spéciale) en quantité au moins égale à 9 gallons à la fois.

Ces alcools ne pourront être délivrés que sur la présentation d'une demande signée de l'inspecteur spécial.

5° A l'arrivée des alcools à l'institution, le commis de l'accise en sera informé et les récipients ne seront ouverts qu'après une vérification du compte d'envoi.

6° Le stock des alcools dans chaque institution doit être emmagasiné sous clef, dans un endroit spécial et sous le contrôle du professeur et de quelque commis de l'université, collège, etc.

7° Les alcools reçus par le commis responsable de l'institution seront distribués sans être dilués dans les laboratoires.

8° Il est interdit au laboratoire qui a reçu l'alcool d'en délivrer une partie quelconque à des laboratoires qui n'appartiennent pas à la même institution.

9° Un livre magasinier doit être tenu et gardé au laboratoire.

Sur ce livre seront inscrites par dates les quantités d'alcool entrées et délivrées pour les travaux.

Ces livres doivent être mis en tout temps à la disposition des commis de l'accise. Ils pourront en prendre des extraits s'ils le jugent nécessaire.

10° Les quantités d'alcool en stock ne doivent à aucun moment excéder la moitié de la quantité demandée annuellement lorsque la dite quantité est de 20 gallons ou au-dessus.

11° Une contravention quelconque aux dits règlements peut entraîner de la part des autorités la retraite du droit de faire usage d'alcools en franchise.

12° Il doit être bien entendu que le Ministère des Finances a pleins pouvoirs pour retirer les permissions relatives aux alcools en franchise lorsque les garanties offertes ne semblent pas suffisantes.

Il a été décidé que l'usage des dits alcools pour la conservation des pièces d'histoire naturelle ou anatomiques ne sera pas toléré.

J. B. Meers,

Secrétaire au ministère des finances, 17 nov. 1902.

Note. — La loi définit le « *proof spirit* » un alcool qui à la température de 51°F. pèse les 12/13 d'un égal volume d'eau.

Si l'on prend l'eau à 51°F comme unité, le poids spécifique du « *proof spirit* » à 51° F. sera de 0,91984.

Pour calculer la quantité d'alcool « *proof* » contenue dans une quantité donnée d'un esprit au-dessus ou au-dessous du « *proof* » défini comme ci-dessus, on multiplie la quantité de l'esprit par le nombre de degrés de force de l'esprit et on divise le produit par 100.

Le nombre de degrés de force d'un esprit est 100± le nombre de degrés overproof.

Exemple : 19,8 gallons d'esprit à 64,5 overproof.

100 + 64,5 = 164,5 proof.
164,5 + 19,8 + 100 = 32,571 pris comme 32,5 gallons à proof.

LES MINES DE CUIVRE
DANS LE SUD DE L'AUSTRALIE

(*Imperial Institute Journal*, V. VIII, p. 238 (1902).)

Les mines de Wallaroo et de Moonta sont situées à environ 10 milles de l'extrémité nord de la péninsule de York et sont respectivement distantes de 6 à 11 milles du port de Wallaroo sur la côte nord du golfe Spencer. Une communication directe par chemin de fer est établie, d'une part, entre le port et les mines et, d'autre part, avec Adélaïde.

Les opérations de la fonte sont conduites par le même propriétaire au port de Wallaroo. Les mines sont exploitées depuis 40 ans ; elles sont maintenant louées à bail pour une période de 99 ans par le gouvernement sud-australien sous condition d'une redevance de 1 schilling par acre et de 2,5 % sur les bénéfices constatés.

Aux mines de Wallaroo il existe plusieurs filons ; quelques-uns sont parallèles ; le principal est orienté à 75° à l'ouest.

Aux mines de Moonta il existe cinq filons principaux sans compter ceux de moindre importance ; leur direction moyenne est d'environ 30° à l'Est.

La valeur du minerai extrait dans les deux mines a dépassé 10 000 000 livres.

La quantité de matière extraite s'élève à 200 000 tonnes fournissant par concentration 37 000 tonnes de minerai prêt à être traité.

A Wallaroo la quantité de cuivre produit par la fonderie s'élève à 4 800 tonnes exigeant une main-d'œuvre de 2 000 hommes.

Les opérations minières se font à des profondeurs variant entre 1 000 et 2 000 pieds, les mines les plus profondes ont 2 500 pieds.

Aux mines de Moonta, le terrain exploité consiste en feldspath d'origine plutonienne, excessivement dur (D = 2,67).

A Wallaroo les mines sont composées principalement de mica-schist.

Le minerai contient de 2 à 4 % de cuivre qui naturellement exige une somme considérable de travail pour donner des résultats rémunérateurs.

La masse du minerai à Moonta peut être amenée à la richesse de 15 à 18 % de cuivre ; mais à Wallaroo le minerai contient une grande quantité de pyrites de fer, ce qui d'ordinaire abaisse la richesse du cuivre à 10-11 %.

Aux mines de Moonta, les filons sont à des profondeurs très variables. A cause de ce fait, les puits sont foncés dans le filon.

Le principal puits d'extraction est à double étage ; il a 17 pieds sur 8.

Aux mines de Wallaroo les puits sont foncés ordinairement à 120 pieds.

Après avoir été amené à la surface, le minerai est versé dans des cribles de fer qui distribuent, suivant deux directions, les gros morceaux d'un côté ; les petits de l'autre.

Les morceaux plus petits qu'un quart de pouce sont divisés en trois grosseurs ; le reste est broyé dans des machines circulaires et de nouveau assortis par grosseurs, puis concentrés à la machine ou à la main.

Cette opération terminée on passe le minerai dans les écraseurs Cornisch, puis on les traite par le système Haucock qui a été inventé précisément pour mettre en œuvre de grandes quantités de cette espèce de minerai.

Le système Haucock consiste en une bâche en bois très massif de 25 pieds de long, sur 4 pieds de large et 6 pieds de profondeur, maintenue par une armature en fer, encastrée dans une maçonnerie, pour donner plus de rigidité à tout l'ensemble.

A la partie supérieure de cette bâche se trouve un crible de 20 pieds sur 3 suspendu au moyen de quatre tiges de fer verticales en relation avec un moteur.

Les trous du crible ont un pouce de diamètre, et sur le fond métallique sont fixées des traverses de bois espacées de trois pouces, qui forment ainsi des sortes de poche.

Ces poches contiennent une certaine quantité de minerai grossièrement pulvérisé, désigné sous le nom de « *ragging* », qui est ordinairement formé d'hématite d'une densité de 5 alors que le minerai concentré n'a que 4 environ.

La bâche est divisée ordinairement en cinq compartiments séparés de manière à recevoir les différentes qualités de minerai.

Cette bâche est remplie d'eau et le crible entièrement submergé.

Le minerai pulvérisé, passant à travers un séparateur du poussier, est conduit à la tête du crible où le minerai et les déchets sont séparés par le mouvement qu'on y imprime.

Les parties les plus lourdes tombent dans les poches du *ragging* et de là à travers le fond du crible dans les compartiments de dessous, tandis que les parties les plus légères vont se déposer à l'autre extrémité de la bâche.

Suivant les besoins on peut imprimer au crible un mouvement plus ou moins rapide.

Les meilleurs « *concentrés* » sont obtenus dans le premier et le second compartiment. Le minerai re-

cueilli dans les autres compartiments a besoin d'être rebroyé.

150 tonnes de matière peuvent être traitées en 24 heures par un seul appareil ; mais d'autres appareils ont été construits pour réduire le minerai en plus fin ou en plus gros.

Le minerai fin qui est enlevé de la bâche par le courant d'eau est recueilli dans des citernes de grandeurs variables ; la première étant plus petite que les suivantes et disposée d'après le principe des *Spitzkasten* qui permet d'obtenir le minerai à des degrés variés de grosseur.

La plus grande partie du poussier est traitée sur des tables tournantes spéciales disposées par séries de quatre.

Trois sont destinées à la première concentration et une pour la concentration de la poussière déjà enrichie.

Le prix de revient, se référant aux poussières de minerai excède rarement 1 sch. 6 p. par tonne.

Les résidus sont mis en tas et traités par la lixiviation.

Ces tas humectés à intervalles de temps égaux permettent, par l'oxydation du sulfure, de retirer le cuivre à l'état soluble et de le précipiter dans des récipients au moyen de ferraille. Ce précipité, lavé, débarrassé des pièces de fer, est envoyé à la fonderie.

Cette dernière méthode est employée sur une large échelle de sorte que 1 000 000 de tonnes peuvent être traitées dans une seule station centrale sur le principe du procédé mis en œuvre dans les mines espagnoles.

PRODUCTION MINÉRALE
DE LA NOUVELLE GALLES DU SUD

(*The Engineering and Mining Journal*).

Nous devons à la courtoisie du département de la Nouvelle Galles du Sud de posséder plus tôt que de coutume, le résumé du rapport du sous-secrétaire des mines pour l'année 1901.

M. Mc. Lachlan dit que la production minérale de l'Etat est estimée dans son ensemble à 146 642 167 livres sterling à la fin de 1901.

La valeur de la production pour 1901 a été de 6 006 636 livres sterling, soit une diminution de 564 184 livres sterling sur celle de l'année précédente.

Le nombre total d'hommes employés dans les mines et autour des mines de l'Etat pendant l'année que nous passons en revue est évalué à 36 615 et accuse une diminution de 7130 personnes sur l'année 1900. On estime à 210 676 livres sterling la valeur des machines installées dans les mines, autres que les mines de charbon ou d'argile schisteuse et y compris la valeur des dragues.

Dans ce chiffre on ne fait pas entrer la valeur du matériel des différentes compagnies qui s'occupent de la fonte ; de même il est impossible d'indiquer la valeur du matériel des mines de charbon et d'argile schisteuse à cette époque de l'année.

Or.— L'or obtenu à la fin de 1901 a été de 267 061 onces correspondant à 216 888 onces d'or fin, évaluées à 921 282 litres sterling, contre 346 650 onces (281 214 onces d'or fin) évaluées 1 194 521 livres sterling pour l'année 1900, soit une diminution de 78589 onces représentant une valeur de 273 239 livres sterling.

Ce rendement est le plus faible qu'on ait enregistré depuis 1894, mais il est supérieur à tous les rendements antérieurs à cette année jusqu'à 1875.

Cobar est toujours le principal centre producteur d'or ; le rendement est estimé à 42 299 onces ; la production des 3 centres qui viennent ensuite par ordre d'importance se répartit ainsi :

Wialong, 21 717 onces ; Hillgrave, 14 749 onces et Araluen, 12 380 onces.

On estime à 12 064 le nombre d'hommes employés dans cette industrie pendant l'année. L'extraction de l'or a donné dans un nombre de cas, des résultats satisfaisants ; mais le rapport, concernant l'ensemble des opérations de l'année, montre que la plupart des mines exploitées avant un examen sérieux du terrain ont été reconnues impropres à l'extraction et ont dû être abandonnées. Il est agréable de noter toutefois que dans certains cas le matériel d'extraction installé sur des terrains impropres à l'exploitation ou improductifs ne sera pas mis hors d'usage, mais qu'on le démonte et qu'on l'installe de nouveau sur d'autres points susceptibles d'être exploités plus avantageusement. — L'or retiré grâce au matériel de dragage s'est élevé pendant l'année à 23 585 onces, évaluées à 89 625 livres sterling. En plus du matériel de dragage de l'or, deux autres dragues sont en fonctionnement pour retirer l'étain et une autre pour retirer l'étain aussi bien que l'or.

Le nombre de dragues installées ou en voie de l'être pour la fin de l'année a été de 43 représentant une valeur déclarée de 289 333 livres sterling.

Argent, plomb et zinc.— La valeur brute approximative du rendement métallique des minerais n'est pas encore connue, mais la valeur nette déclarée de l'argent, du plomb et du zinc exportés pendant l'année écoulée s'est répartie comme il suit : argent, plomb argentifère et minerais, 1854463 livres sterling ; plomb (en saumon, etc.), 100 501 livres sterling ; zinc 4 057 livres sterling ; soit un chiffre total de 1 959 021 livres sterling représentant une diminution de 82 8 429 livres sterling sur le rendement de 1900.

La majeur partie du rendement est fournie par les mines de Broken Hill et la baisse des prix de l'argent et du plomb ont pratiquement paralysé l'industrie et amené la fermeture de toutes les mines importantes à l'exception de trois.— La baisse des prix n'a pas été sans influence sur les opérations dans les autres endroits où l'on exploite l'argent.

La production totale de cuivre, du plomb et du zinc, à la fin de 1901, est estimée à 32 877 786 livres sterling. Le nombre d'hommes employés dans cette industrie minière a été pendant l'année, de 6298.

Cuivre.— La production du cuivre pendant l'année 1901 a été de 413 302 livres sterling accusant une di-

minution de 14 734 livres sterling, due à la baisse de prix de ce métal sur le marché. Le rendement à la fin de 1901, est estimé à 8 506 959 livres sterling. Le nombre d'hommes employés dans cette industrie pendant l'année est évalué 2 964.

Etain. — La production de l'étain pendant l'année 1901 est évaluée 77 315 livres sterling ce qui représente une diminution de 43 617 sur l'année précédente. La majeure partie de l'étain provient de dépôts d'alluvions et l'extrême sécheresse a grandement entravé le lavage. Le rendement à la fin de 1901 est évalué à 10 926 553 livres sterling. Le nombre d'hommes employés pendant l'année 1901 est estimé à 1428.

Houille, Coke et Huile de Schiste. — Le point caractéristique le plus satisfaisant à noter concernant l'industrie minière pendant l'année écoulée a été l'activité soutenue de la production de charbon.

La quantité de houille extraite pendant l'année a été de 5 968 426 tonnes évaluées à 2 178 929 livres sterling soit un accroisement de 460 929 tonnes représentant un excédent de 510 018 livres sterling sur l'année précédente, c'est-à-dire le rendement le plus élevé qui ait été enregistré jusqu'ici. Le nombre des personnes employées dans le district septentrional pendant l'année a été de 9 157 ; dans les districts du sud et du sud-ouest, 2 499 et dans le district occidental 535 ; soit un total de 12 191.

La production de coke de l'année a atteint le chiffre de 105 665 livres sterling ce qui accuse une diminution de 3955 livres sterling par rapport à l'année précédente, car, par suite de la baisse du prix des métaux, la demande de coke a été inférieure à celle de l'année précédente et quelques uns des fours à coke ont dû cesser de fonctionner. La valeur du coke produit jusqu'à la fin de 1901 est estimée à 586 391 livres sterlings.

L'extraction de kérosine d'argile schisteuse pendant l'année 1901 a atteint le chiffre de 40 489 livres sterling, soit un accroisement de 20 838 livres sterling par rapport à la production de l'année précédente, accroissement dû à l'activité au commerce d'exportation. La production totale jusqu'à la fin de 1901 est estimée à 1 097 623 tonnes, évaluée à 1 073 468 livres sterling. Le nombre des mineurs employés à l'extraction de l'argile schisteuse pendant l'année 1901 a été de 224.

Fer. — On se préoccupe encore sérieusement de la question d'installer dans la Nouvelle Galles du sud des usines à fer capables de suffire aux besoins de l'Australie. Deux projets importants sont proposés ; l'un qui consiste à fondre à Lithgow le minerai provenant de Carcoar, Cadia et peut être aussi d'autres gisements du district occidental, et l'autre qui consiste à amener par mer le minerai du fleuve Blyth (Tasmania) et de le fondre aux environs de Sydney ou en tout autre point de la côte. Tout tend à faire prévoir que dans un avenir peu éloigné, des fonderies de fer importantes s'établiront dans la Nouvelle Galles du sud et occuperont un nombreux personnel. La valeur du minerai de fer extrait pendant l'année 1901 a été de 3 765 livres sterling.

Diamants. — On estime que le rendement des diamants a atteint 9 756 livres sterling pendant l'année précédente et les pierres ont été d'une vente facile. — On compte sur un rendement plus élevé pour l'année en cours. La production totale des diamants jusqu'à la fin de 1901 est estimée à 109 425 carats évalués à 65 291 livres sterling.

Opale. — La production d'opale est encore limitée au champ de White Cliffs. Le chiffre de la production pour l'année 1901 est estimé à 120 000 livres sterling, ce qui représente une augmentation de 40 000 livres par rapport à l'année précédente, due au grand nombre de personnes que ce champ a attirées par suite de la dépression qui s'est produite à Broken Hill et dans les régions de Cobar. Des résultats satisfaisants ont été obtenus et le champ a pu ainsi, fort à propos, faire vivre une nombreuse population.

Autres minéraux. — En plus des minéraux déjà mentionnés, la production pour les autres, s'est répartie de la manière suivante : alunite, 9 438 livres sterling ; antimoine, 1 183 livres sterling ; bismuth, 6 665 livres sterling ; chrôme, 7 774 livres sterling ; cobalt, 1 051 livres sterling ; pierre à chaux (comme fondant et pour faire de la chaux) 22 041 livres sterling ; minéraux divers, etc., 125 151 livres sterling ; ce qui représente pour la production totale des minéraux dans l'année 1901 un chiffre de 6 006 636 livres sterling.

LE CHARBON EN AUSTRALIE

(*Engineering*, 446 (1902))

Un rapport officiel a donné dernièrement un aperçu de l'état des mines d'anthracite en Australie.

Les gisements de ce combustible s'étendent sur une superficie de 5 000 squares miles et le chemin de fer central partant de Rockhampton jusqu'à l'intérieur passe précisément à travers ces mines.

L'anthracite extrait contient 78 $^1/_2$ % de charbon pur avec 5 % de cendres. Son pouvoir calorifique est plus élevé que celui de la Nouvelle Galle du Sud.

Les mines Australiennes sont maintenant connues et exploitées sur une superficie de 21 400 sq. miles. Dans cette dernière région la production était en 1901 de 5 650 000 tonnes contre 4 706 000 tonnes en 1898 et 3 203 500 tonnes en 1890.

En 1901 3 104 735 tonnes de houille furent tirées de Newcastle (Nouvelle Galle du Sud). La Nouvelle Zélande vient après la Nouvelle Galle comme production et le rendement en Tasmanie continue à augmenter.

La houille a été découverte dans plusieurs parties de l'ouest australien.

A Victoria l'industrie houillère fait de rapides progrès mais la production n'est pas encore suffisante pour suffire aux demandes de la colonie.

Les plus importants gisements — ceux de Gippsland — sont estimés pouvoir rendre 34 000 000 de tonnes.

STATISTIQUE DU NITRATE DE SOUDE

(*Journal of the Society of Chemical Industry*, 1002 (1902)).

EMBARQUEMENTS. — CONSOMMATION. — STOCKS ET PRIX POUR 3 ANNÉES JUSQU'À FIN JUIN 1902. — W. MONTGOMERY ET Cº

	1900	1901	1902
Embarquements pour 6 mois jusqu'à fin juin, en tonnes	532 000	555 000	592 000
» » 12 » » »	1 351 000	1 452 000	1 275 000
A flot à destination de l'Europe	196 000	236 000	201 000

Stocks dans les ports de l'Angleterre :

	1900	1901	1902			
Liverpool . . . Tonnes	10 000	3 000	8 500			
Londres	3 500	2 500	5 800	23 000	12 000	27 000
Ports extérieurs	9 500	6 500	12 700			

	1900	1901	1902
Stocks dans les ports du continent fin juin	77 000	81 000	122 000
Consommation en Angleterre pour 6 mois fin juin	92 000	83 000	76 000
» sur le continent » »	756 000	807 000	668 000
» en Angleterre pour 12 mois fin juin	126 000	126 000	211 000
» sur le continent » »	1 026 000	1 042 000	897 000
» aux Etats-Unis » »	170 000	200 000	185 000
» dans les autres contrées pour 12 mois fin juin	28 000	14 000	16 000
» dans le monde entier » »	1 350 000	1 382 000	1 209 000
Approvisionnement probable au 30 juin (y compris la quantité à flot pour l'Europe et les stocks de l'Angleterre et du continent	298 000	332 000	350 000
Prix au 30 juin en Cwt (50,782 kil.)	8 schl.	8 sch. 10 1/2	3 sch. 9

STATISTIQUE DU CHARBON BELGE

(*The Engineering and Mining Journal*, 706 (1902).)

Voici, en tonnes métriques, quelques chiffres statistiques touchant le commerce du charbon en Belgique, jusqu'à la fin de l'année dernière, et comprenant les deux dernières années.

	1900	1901	Différence
Charbon extrait	23 462 817	23 213 414	1 249 403
Importation	3 702 251	3 156 267	545 984
Total des approvisionnements	27 165 068	25 369 681	1 795 387
Exportation	7 265 641	6 591 773	673 868
Consommation	19 899 427	18 777 908	1 121 519

Dans ces chiffres figurent le coke et la briquette comptés à l'état de matière brute.

Le rendement moyen pour le coke est de 73,5 %. Pour la briquette, 90 %.

La diminution de la consommation est due principalement aux demandes moins importantes faites par les industries du fer et de l'acier.

L'épaisseur moyenne des couches carbonifères paraît être de 67 centimètres. La profondeur des puits, en exploitation l'année dernière, était de 434 mètres.

L'année 1900 montre les chiffres les plus élevés qui aient jamais été publiés, tant pour la consommation que pour la production.

La quantité de charbon, extrait en 1901, excède celle constatée dans toutes les années antérieures; mais, vu les plus faibles importations, les chiffres se rapportant à la consommation la plus élevée, sont en 1899.

Dans le tableau suivant, on trouvera les prix de vente et de revient pour les trois années passées :

	1899	1900	1901
Prix de la tonne à la houillère . . Livres	2,40	3,36	2,95
Prix de revient . »	2,18	2,65	2,49
	0,22	0,71	0,46

La moyenne des prix, l'année dernière, quoique de 41 cents au-dessous de ceux de 1900, était encore de 55 cents au-dessus de ceux de 1899.

Le prix de revient a été en s'élevant constamment pendant plusieurs années. Les causes sont : 1° surélévation des salaires; 2° plus grande profondeur d'extraction ; 3° exploitation dans plusieurs houillères de couches autrefois négligées.

La réduction du prix de revient, l'année dernière, provient surtout de l'abaissement des salaires, lequel a subi encore un fléchissement ; de là des grèves.

En Belgique, on ne croit ni à l'épuisement prochain des mines, ni qu'on ait dépassé leur maximum de production.

Pendant ces deux dernières années, de nouveaux forages ont été exécutés dans différentes parties du pays.

Plusieurs puits ont été abandonnés après avoir atteint des profondeurs variant de 700 mètres à 900 mètres. D'autres puits ont donné encore d'excellents rendements à des profondeurs de 400 mètres et 600 mètres.

De divers côtés, on se prépare à exploiter les couches carbonifères nouvellement découvertes.

NOTE SUR LA DÉTERMINATION DE L'EAU DANS LES HUILES BRUTES DE CALIFORNIE

Par **Marvin Curtis** et **P. W. Tompkins.**

(*J. of. the Soc. of. Chem. Ind*, 1519 (1902).)

Le récent développement de la culture de l'olivier en Californie et la production énorme d'huile à basse densité ont conduit à la recherche d'une méthode pratique de détermination des matières étrangères (eau, sable, etc.) dans l'huile.

Jusqu'à présent, il n'existait pas, en Californie, de méthode uniforme pour procéder à cet essai, bien que, dans l'Est, on fît usage déjà d'un procédé courant et pratique.

Cette méthode consiste à faire un mélange d'huile et de gazoline et de maintenir le tout à la température de 120° F. pendant 6 heures, dans une éprouvette graduée ; puis à laisser au repos pendant un intervalle de temps qui varie de 2 à 18 heures.

Les résultats sont exacts avec des huiles de densité élevée, mais avec de l'huile brute à 11° B. ou 17° B. les résultats sont trop faibles.

On a fait d'abord une objection à l'emploi de cette méthode : c'est qu'on est obligé de faire intervenir la chaleur, toujours assez difficile à se procurer dans un champ de culture.

Beaucoup d'huiles sont vendues d'après l'essai de la gazoline (1 partie d'huile + 4 parties de gazoline).

Récemment, on nous a soumis deux nouvelles méthodes, dans le but de vérifier leur degré d'exactitude.

Ni l'une ni l'autre de ces méthodes n'était basée sur le mélange de 1 à 4 comme ci-dessus, mais suivant une proportion de gazoline allant de 1 à 10 et de 1 à 17.

Une étude soignée de ces deux méthodes nous a conduit à adopter le mode opératoire suivant :

200 centimètres cubes d'huile sont mélangés avec 600 centimètres cubes de gazoline à 70° B. dans un flacon bouché à l'émeri, puis versés dans un entonnoir à séparation, d'une capacité d'environ 1200 centimètres cubes et possédant au-dessus du robinet une large et longue douille.

Le flacon est lavé avec 200 centimètres cubes de gazoline que l'on verse dans l'entonnoir. L'ensemble est bien mélangé et laissé au repos pendant 8 heures.

Après ce temps, on décante 925 à 950 centimètres cubes que l'on met de côté.

Les 50 à 75 centimètres cubes restant dans l'entonnoir sont mélangés par agitation, le robinet est ouvert et le liquide est introduit dans une éprouvette graduée de 100 centimètres cubes. L'entonnoir est soigneusement lavé avec la solution décantée préalablement et le liquide de lavage est ajouté au contenu de l'éprouvette graduée.

Généralement, 30 à 50 centimètres cubes sont suffisants pour enlever de l'entonnoir les dernières traces de matières étrangères adhérentes aux parois.

L'éprouvette graduée est alors soumise entre les paumes de la main à une rotation rapide qui a pour effet de détacher les particules adhérentes aux parois. On laisse au repos pendant 12 heures ; enfin on fait la lecture.

La principale source d'erreurs de cette méthode se trouve dans l'émulsion de la partie aqueuse qui fournit à la lecture un chiffre trop élevé. Cette émulsion n'est pas réduite par l'application de la chaleur ; mais nous avons trouvé que les résultats obtenus avec un échantillon d'une huile quelconque, à des époques différentes, étaient sensiblement les mêmes ; le coefficient de correction peut donc être facilement établi.

L'asphaltène (?) n'est pas précipité par la gazoline même dans les huiles riches en asphalte (?).

Dans les huiles que nous avons examinées, l'erreur constatée a été moindre de 1/10 %. Cette méthode donnerait sans correction une erreur de 3/10 %. Le résultat est donc suffisamment exact pour un travail d'usine.

PRODUCTION DE LA BARYTE AUX ÉTATS-UNIS

(*Journal of the Society of chemical Industry*, 1001 (1902).)

La production des barytes brutes s'est élevée, en 1901, à 49 070 tonnes, évaluée à 157 844 dollars en diminution de 18 160 tonnes sur la production de 1900, qui n'était que de 67 680 tonnes, valant 188 089 dollars.

Le prix de la tonne a décliné graduellement de 3,46 dol. en 1893 à 3,33 dol. en 1899 ; puis de 2,78 dol. en 1900. Ce fait est dû à la surproduction des barytes à bas degré.

En 1901, cependant, le prix moyen par tonne était de 3,22 dol. en hausse manifeste, par rapport à 1900 ; ceci s'explique par la meilleure qualité des barytes offertes au marché.

Les barytes ont été trouvées en grande quantité dans le Connecticut, la Virginie, la Caroline du Nord, le Tennessee et le Missouri. A l'exception du Connecticut, tous ces Etats ont été producteurs pendant ces dernières années.

Les mines sont exploitées à ciel ouvert ; en profondeur, le travail entraîne trop de frais d'exploitation.

Les mines de Virginie sont situées à Bedford, Pittsylvania, Campbell, etc. Elles se trouvent réunies autour de Evington Campbell C° et Rechlands Tayewell C°.

A Evington, les mines Hewitt ont été exploitées presque sans interruption depuis 1874. Le produit est embarqué à Lynchburg Va, où il est nettoyé et broyé.

Dans le voisinage de Rechlands Tayewell C°, la « *Tri-state Mining and Manufacturing C°* » a monté une installation importante pour moudre les barytes des terrains qu'elle exploite.

Dans la Caroline du Nord, les barytes sont tra-

vaillées à Madison C°, près de Marshall et des sources chaudes.

On a trouvé également des gisements barytiques, près de Hellsboro Orange C°.

Les bancs d'affleurement du Tennessee sont dans les comtés de Bradley, Monroe, London, Cocke et Greene et de Wolf Creek à Newport.

Des mines sont également exploitées près de Mota, Sweetwater et Cleveland.

Les dépôts de baryte du Missouri sont les grands producteurs des Etats-Unis. Ils sont situés dans les comtés de Washington, Miller et Cole ; la plus grande partie à Washington, où le minerai est exploité pour ainsi dire à la surface.

Les barytes sont importées annuellement par milliers de tonnes ; elles proviennent principalement d'Allemagne à l'état brut et comme ballast.

PRODUCTION DE L'ARSENIC BLANC

(*The Engineering and Mining Journal*, 548 (1902).)

La production de l'arsenic blanc dans les mines de Doloro (Ontario), augmente constamment.

En 1899, le rendement était de 113 937 livres ; en 1900, 606 000 livres ; en 1901, il s'est élevé à 1 389 056 livres.

Les mines de Dolaro sont la propriété de l'ancienne compagnie « *Canada consolidated Gold Mining* », à laquelle s'est soudée l' « *Atlas Arsenic C°* ». Les premières appartiennent maintenant à la compagnie « *Canadian Gold Fields Ld* ».

La méthode employée ne diffère guère de celle que l'on pratique ailleurs ; elle est décrite par J.-W. Wells dans le *Report of the Ontario, Bureau of mines 1902 XI, 101.*

Le mispickel du district, lorsqu'il est pur, présente la composition suivante :

Fer	34,35
Soufre	19,64
Arsenic	46,01
	100,00

Le minerai est surtout quartzeux, mélangé de mispickel aurifère. Il est bocardé par une machine à 30 pilons. L'or est récupéré par amalgamation et le résidu est enrichi à l'aide des tables de Wilfleg et Bartlett, de manière à obtenir un produit présentant la composition moyenne suivante :

Silice	18,63
Fer	29,26
Soufre	15,44
Arsenic	28,75
Corps indéterminés	7,92
	100,00

L'or est extrait d'après la méthode de Sulmann Teed au bromo-cyanure, qui permet la récupération de 90,5 °/₀ de l'or contenu, laquelle ajoutée à celle déjà faite par l'amalgamation, donne un total de 92 à 93 °/₀.

Après l'extraction de ce métal précieux, les résidus sont grillés dans deux fourneaux Oxland, disposés en séries. Le premier a pour dimensions 29 pieds 1/2 sur 5 1/2 ; le second 60 pieds sur 6,5.

Un tube conduit le minerai du premier au second fourneau placé un peu plus bas.

Ces fourneaux diffèrent de ceux que l'on connaît par une division intérieure disposée en quart de cercle au moyen d'ardoises — (c'est évidemment une adaptation du diaphragme de Rothwell) — qui s'arrête à 4 pieds du conduit amenant le minerai et où se trouve fixé un dispositif permettant l'admission dans les compartiments.

Le premier fourneau est actionné par un tirage spécial, mécanique ; le second est muni d'une simple cheminée.

Presque tout l'arsenic est volatilisé dans le premier fourneau ; le minerai grillé présente alors la composition moyenne suivante :

Silice	43,23
Oxyde ferrique	44,66
Soufre	5,06
Arsenic	0,36
Corps indéterminés	6,69
	100,00

Les fumées provenant des deux fourneaux passent dans une chambre à poussières disposée de telle façon, que l'arsenic peut en être extrait par son propre poids.

L'arsenic brut est raffiné dans un fourneau à réverbère, chauffé au bois. Le creuset de ce fourneau présente les dimensions suivantes : 16 pieds sur 24 pieds.

Les fumées viennent se condenser dans une nouvelle chambre à poussières de 100 pieds de long, dans laquelle se trouvent disposées une douzaine de cloisons en chicanes.

L'arsenic blanc cristallin retiré de ces chambres est broyé et embarillé mécaniquement ; il est riche à 99,6 °/₀. Son prix de vente est haut coté.

Aux Etats-Unis, le seul producteur d'arsenic est « *the Puget Sound Reduction Cy* », dont la production en 1901 fut de 300 tonnes.

La « *Carmichael Reduction Cy* » a fait quelques essais à Boston (Massa), avec le mispickel de la « Nova Scotia ». Jusqu'à présent, ses affaires n'ont pas pris un cours normal.

Dans la Galles, l'industrie de l'arsenic a extrêmement souffert à cause de la baisse des prix en 1901.

La « *Devon Great Consols Mine* » a suspendu ses opérations.

On a apporté en Angleterre un perfectionnement dans la manufacture de l'arsenic (38° Compte rendu des inspecteurs des établissements insalubres).

Il a trait à l'érection d'une tour de condensation contenant deux tonnes de baguettes de fer suspendues à un pouce l'une de l'autre.

On a pu ainsi récupérer 70 °/₀ de l'acide arsénieux perdu autrefois.

Ce mode opératoire paraît être une adaptation du système Roesing.

L'INDUSTRIE DE LA SOUDE EN 1901

En Allemagne, l'industrie de la soude s'est ressentie de la crise générale ; cependant l'exportation a bénéficié d'une amélioration importante, particulièrement en ce qui concerne la soude caustique.

L'importation a diminué de 4450 tonnes et l'exportation a augmenté de 3010 tonnes. Quant à la soude caustique, l'importation en est depuis de longues années insignifiante. L'exportation s'est élevée à 45 967 tonnes. Il est assez difficile d'obtenir des données exactes sur la consommation de la soude à l'intérieur du pays. Toutefois on ne suppose pas qu'il y ait eu de variation importante en 1901. Les prix ont baissé de 0,50 à 1 mark par 100 kilos.

En Autriche, la surproduction a été telle que le syndicat a dû fermer d'abord l'usine de Syczakowa dont la production annuelle était d'environ 15 000 tonnes et plus tard l'usine de Hukavacs en Bosnie, usine qui marchait dans d'excellentes conditions. Toutefois cette mesure n'est que transitoire. La stagnation des affaires provient de ce qu'en Août on fut obligé d'importer d'Angleterre de grandes quantités de soude, et aussi de ce que la production en Russie a arrêté l'exportation autrichienne. Par la fermeture des usines, on a pu éviter une importante baisse de prix.

En Russie, la production totale est estimée à environ 82 000 tonnes. La consommation intérieure qui en 1890 était de 32 000 tonnes s'est élevée à 100 000 tonnes en 1898.

En Angleterre, l'importation des sels alcalins s'est élevée à 13400 tonnes et l'exportation à environ 189 000 tonnes. Ce chiffre est en augmentation légère sur les chiffres des années précédentes.

Les Etats-Unis augmentent de plus en plus leur production et ont diminué de plus de moitié leurs importations de carbonate de soude et de soude caustique. (*Chemiker Zeitung*, août 1902).

BIBLIOGRAPHIE

Traité de Chimie industrielle, à l'usage des chimistes, des ingénieurs, des métallurgistes, des industriels, des fabricants de produits chimiques, des agriculteurs, des écoles d'arts et manufactures et d'arts et métiers, etc., par R. Wagner et F. Fischer. 4e édition française entièrement refondue, rédigée d'après la 15e édition allemande, par le Dr L. Gautier, 2 vol. gr. in-8° d'ensemble 1830 pages, illustrés de 1033 figures dans le texte (Masson et Cie, éditeurs), 35 francs.

Nous venons de recevoir le tome second et dernier, si impatiemment attendu du *Traité de chimie industrielle* de Wagner, Fischer et Gautier. Ce volume contient les matières suivantes : verre, poteries, mortiers et ciments, produits organiques, matières colorantes, textiles, teinture et impression des tissus, papier, amidons et sucres, vin, bière, alcool, tannage des peaux, acide stéarique, glycérine, savons, industries diverses.

Ce tome, qui ne comprend pas moins de 884 pages avec 489 figures dans le texte, est absolument au niveau de la science actuelle. Pour qu'il en soit ainsi du tome Ier, paru il y a quelque temps, l'auteur a eu l'heureuse idée de placer à la fin du tome II un supplément renfermant les faits les plus intéressants parvenus à sa connaissance depuis l'époque de l'apparition du premier volume. L'ouvrage tout entier se trouve donc ainsi à la hauteur des progrès réalisés jusqu'à ce jour dans le domaine de la technologie chimique. Il recevra, de la part du public, un accueil non moins favorable que celui qui a été fait aux éditions précédentes.

Le tome II est remis *gratuitement* aux souscripteurs de l'ouvrage en échange d'un *Bon* contenu dans le tome I. Les volumes ne se vendent pas séparément.

Préparation des produits chimiques par l'électrolyse, par le Dr Karl Elbs, professeur et directeur du laboratoire de physico-chimie et de chimie organique à l'Université de Giessen, traduit de l'allemand par E. Leriche, directeur des usines du Castelet (Librairie Dunod, 49, quai des Grands-Augustins, à Paris). 1 vol. in-8 avec fig. Broché, 4 fr. ; cartonné, 5 fr.

L'électrolyse industrielle date de 1889, quand MM. Gall et Montlaur donnèrent leur procédé pour la fabrication des chlorates. Sous un petit volume, le livre du Dr K. Elbs renferme un grand nombre d'exemples intéressants, dont l'ensemble donne une idée bien nette des ressources de l'électrolyse et fait bien ressortir la diversité des phénomènes qui peuvent être mis à contribution, suivant les conditions dans lesquelles elle s'opère.

Les grandes divisions de l'ouvrage sont les suivantes : Généralités. — Exemples tirés de la chimie minérale : A, anodes solubles ; B, anodes insolubles. — Exemples tirés de la chimie organique : A, électrolyse des acides organiques ; B, procédés de réduction électrochimique ; C, Procédés d'oxydation électrochimique.

Die Konstitution des Kamphers und seiner wichtigsten Derivate (La constitution du camphre et de ses dérivés les plus importants), par Ossian Aschan, 1 vol. in-8 de 118 pages, 3 m. 50 (Librairie Friedrich Vieweg und Sohn, à Brunswick).

Pendant plus de trente années les chimistes ont consacré de longs et importants travaux à l'étude de la constitution du camphre. L'auteur a jugé utile, maintenant que le problème peut être considéré comme résolu, de grouper tous les résultats. Son ouvrage contient, en même temps que l'historique, une étude critique approfondie. Il examine les diverses formules proposées, puis les conclusions, au point de vue des fonctions chimiques, qu'ont amenées les di-

verses études du camphre. Du camphre il passe aux dérivés, et, dans un dernier chapitre, traite la question de la constitution du camphène et du bornylène telle qu'elle se présente d'après les travaux les plus récents.

Les industries chimiques et pharmaceutiques, par Albin Haller, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences de Paris, rapporteur du Jury de la classe 87, à l'Exposition universelle de 1900. 2 vol. grand in-8, avec 108 fig.; 1902. Ensemble, 20 fr.

Cet ouvrage n'est autre chose que le rapport de M. A. Haller, à l'Exposition de 1900, groupe XIV, industrie chimique, classe 87 (t. I et II), imprimé à l'Imprimerie Nationale, et mis en vente à la librairie Gauthiers-Villars.

L'auteur, dans son rapport, a adopté la classification suivante : I. Grande industrie chimique. — II. Produits de la petite industrie chimique. — III. Matières colorantes artificielles et extraits de bois de teinture. — IV. Produits de la distillation sèche. Pétrole. — V. Parfums naturels et synthétiques. — VI. Couleurs minérales. Laques. Vernis. — VII. Savons. VIII. Colles et gélatines. — IX. Matières plastiques. Soies artificielles. — X. Produits coloniaux.

Chacun de ces chapitres comprend des considérations générales sur l'industrie spéciale qui y est décrite, sur son développement et les modifications plus ou moins profondes qu'elles a subies depuis une dizaine d'années. A la suite de ces considérations, l'auteur a fait figurer la plupart des maisons qui ont pris part à l'exposition, avec la nature et l'importance de leur fabrication, les progrès qu'elles y ont réalisés et les principaux articles qu'elles ont exposés. Enfin, pour terminer, il a signalé d'une façon sommaire, les découvertes ou les améliorations les plus importantes qui ont été effectuées dans le domaine de l'industrie à laquelle le chapitre est consacré.

Vade-mecum du chimiste. Recueil de méthodes d'analyse avec bases d'appréciation concernant les matières fertilisantes, les aliments pour le bétail, la sucrerie, la distillerie, la brasserie et les denrées alimentaires. Prix : 12 francs. Paris, librairie J.-B. Baillière et fils, 1903.

Cet ouvrage, publié sous les auspices du Syndicat des chimistes de Belgique, vient heureusement combler le vide que l'*Agenda du chimiste* a laissé en disparaissant, faute d'éditeur. Comme l'indique le Comité de rédaction, cet ouvrage n'est pas un travail de compilation des différentes méthodes d'analyse laissant le chimiste perplexe sur la préférence à accorder à l'une ou à l'autre d'entre elles. Chaque spécialiste a rédigé un chapitre avec un procédé unique d'analyse lui ayant donné les meilleurs résultats.

L'ouvrage est divisé en cinq parties :

1° Matières fertilisantes et substances alimentaires pour le bétail,
2° Sucrerie,
3° Distillerie,
4° Brasserie,
5° Denrées alimentaires.

Il renferme toutes les tables et les tableaux que l'on trouvait autrefois dans l'*Agenda du chimiste*.

PETITES NOUVELLES

Le Cours et les Manipulations du service d'Analyse et de Chimie appliquée à l'hygiène (4e année), commenceront en Novembre.

Ce Cours s'adresse spécialement aux pharmaciens, médecins et chimistes industriels.

S'adresser pour renseignements : Institut Pasteur, 26, rue Dutot.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière

AOUT 1903

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO DE JUILLET 1903
DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE
DU
NUMÉRO D'AOUT 1903
DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

SUR UN NOUVEL ACCUMULATEUR ELECTRIQUE

Note de **D. Tommasi.**

Les plaques de cet accumulateur (fig. 1 et 2) se composent d'un cadre en plomb contenant un très grand nombre de lamelles également en plomb très rapprochées, les unes des autres, destinées à retenir

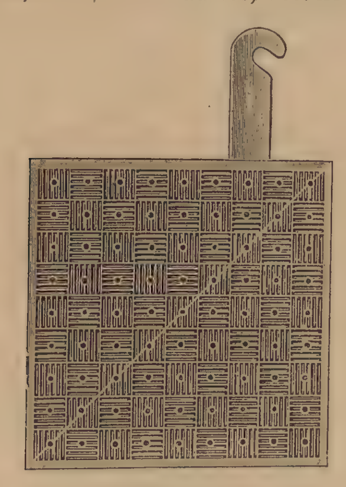


Figure 1

la matière active et à y amener le courant dans ses différents points. Ces lamelles, par groupe de 7, sont disposées alternativement suivant deux directions rectangulaires ; les unes sont verticales, les autres horizontales. Par cette disposition, la dilatation de la plaque se fait dans les deux sens et, par

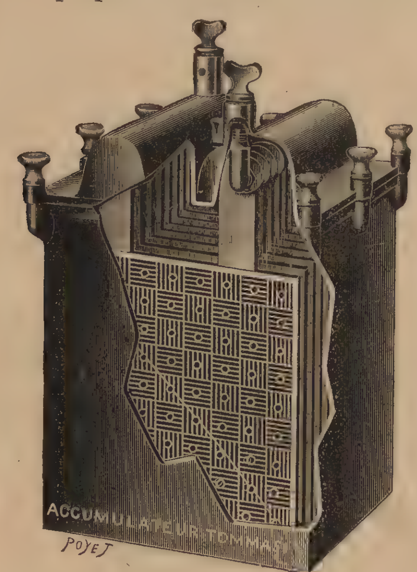


Figure 2

suite, elle est beaucoup moins sensible. Chaque plaque renferme 81 cases de 15$^{cm^3}$ contenant, ainsi qu'il a été dit, 7 lamelles. Au centre de chaque case, la lamelle correspondante porte une petite bague de plomb destinée à permettre le passage de l'électrolyte et sa diffusion dans la matière active.

La plaque est munie sur ses deux faces d'une lame diagonale en plomb permettant au courant de se rendre directement dans tous les points de la plaque, assurant ainsi une répartition uniforme du courant.

La matière active qui obstrue les petites bagues placées au milieu de chaque case est ensuite enlevée de façon que l'électrolyte puisse venir facilement au contact avec tous les points de la matière active. Cette disposition évite ainsi la formation de courants de concentration, par suite de la diffusion parfaite de l'électrolyte dans les différentes parties de la masse active. Les constantes de cet accumulateur peuvent se résumer ainsi :

Nombre de plaques	5
Nombre de plaques positives	2
Longueur des plaques en millimètres	140
Largeur des plaques en millimètres	140
Epaisseur des plaques en millimètres	3
Poids total en grammes	2 000
Poids total de deux positives et de deux négatives	1 600
Durée de la décharge en heures	5
Différence de potentiel moyenne utile en volts	1,9
Débit en ampères	6
Débit en ampères par kilogramme de plaques utiles (1)	3,8
Capacité en ampères-heure	28
Capacité en ampères-heure par kilogramme de plaques	17,75
Puissance en watts	11,40
Puissance en watts par kilogramme de plaques	7,10
Energie en watts-heure	54,15
Energie en watts-heure par kilogramme de plaques	33,70

Au régime d'un ampère par kilogramme de plaques, on arrive couramment à une capacité de 34 à 38 ampères-heure, soit 22 à 24 ampères-heure utilisables, toujours par kilogramme de plaques.

LE JAPON ET SON COMMERCE

(*The Engineering*, 687 (1092).)

De temps a autre nous avons appelé l'attention de nos lecteurs sur le développement industriel du Japon dans ces dernières années ; ceux qui s'intéressent à ce sujet ont donc pu se former une idée de la question.

Néanmoins nous sommes certains que l'exposé qui va suivre sera bien accueilli parce qu'il apporte de nouveaux documents très intéressants et plus circonstanciés.

Ces détails ont été publiés pour la première fois dans un petit volume édité par Harpers et frères dans la collection des manuels du commerce international. L'auteur est M. James Morris, très connu par ses

(1) Deux positives et deux négatives.

travaux sur le commerce du Japon, et qui en parle par conséquent avec compétence.

Ce petit livre contient un grand nombre de tableaux statistiques que nous ne pouvons reproduire ici mais dont nous extrairons quelques lignes caractéristiques en particulier celles qui ont trait à l'art de l'ingénieur et à l'industrie manufacturière.

Les derniers comptes rendus se rapportant à la population du Japon y compris Formose et les Pescadores donnent un total de 46 444 524 habitants. Les étrangers — au 31 décembre 1899 — entrent pour 11 684 dont 8 542 hommes et 3 142 femmes.

Les Chinois forment la moitié de ce total ; les Anglais sont au nombre de 2 013 et les Américains 1 296.

Les exportations s'élèvent à 5 668 703 livres en 1890 et à 21 492 980 livres en 1899.

Les importations de 8 183 657 livres en 1890 ont monté à 22 040 192 livres en 1899.

Les revenus du trésor, de 8 355 589 livres en 1891, se sont élevés à 25 454 981 livres en 1900-1901.

Si nous passons au chapitre des besoins du Japon en matière d'articles étrangers, nous trouvons beaucoup d'informations utiles à connaître pour les personnes engagées dans le commerce de l'Orient.

La Grande-Bretagne tient encore, dans ce cas, le premier rang, bien que dans certaines parties elle soit vivement concurrencée par les Etats-Unis et l'Allemagne.

Les importations de coton brut augmentent d'année en année dans la même proportion que l'industrie de la filature.

Ces progrès extraordinaires depuis la fin de la guerre avec la Chine (1895) ont été très remarqués dans le monde manufacturier.

De 1895 à 1900, les Indes anglaises étaient la plus grande source d'approvisionnement du coton brut importé au Japon.

La Chine cesse d'occuper le premier rang pour cet article en 1895.

C'est en cette même année que les importations de coton brut venu du Siam ont commencé.

En 1898, l'Egypte était mise à contribution et l'Australie également mais dans une faible proportion.

Les Indes françaises commencèrent à approvisionner le Japon en 1894 et bien qu'il y ait eu des variations, les exportations de cette colonie ont toujours été considérables depuis cette époque.

La valeur du coton brut importé peut être estimée en 1900 à 6 140 000 livres. Le coton filé, importé est tiré presque en entier du Lancashire.

De 1896 à 1899, les ventes ont diminué régulièrement à cause de la production du coton filé au Japon, mais en 1900 elles augmentèrent et atteignirent la valeur de 716 655 livres.

En 1893, la valeur du coton filé importé des Indes anglaises est montée à 124 316 livres.

Les statistiques des importations du fer (tôle, saumons, barres, rails, clous, tubes) sont très intéressantes à consulter ; elles montrent combien les manufactures anglaises sont vivement concurrencées par la Belgique, l'Allemagne et les Etats-Unis.

Même remarque à faire au sujet de la mécanique, locomotives, machines et chaudières à vapeur, machines à filer.

L'augmentation des importations du papier d'imprimerie montre le rapide développement du journalisme au Japon qui, à la vérité, a été extraordinaire.

En 1893, la valeur de ce papier était seulement de 21 769 livres, tandis qu'en 1900 elle dépassait 350 000 livres qui étaient partagées entre l'Allemagne, la Grande-Bretagne et l'Autriche-Hongrie.

Il est probable que l'importation dans laquelle beaucoup de nos lecteurs sont principalement intéressés est celle des bâtiments à vapeur.

En 1898, l'importation entière vient de l'Angleterre et a coûté au Japon 748 819 livres. En 1899, la valeur est tombée de moitié et en 1900 encore plus bas à 270 919 livres, mais il est évident qu'on devait s'attendre à cette baisse après l'organisation des services.

La grande majorité des ordres pour la marine marchande vient de la Clyde ; mais comme M. Marris le fait remarquer, il n'y a pas à ce sujet de préférence marquée, c'est simplement une affaire de prix et de qualité.

Les constructeurs de bateaux de la Clyde sont parfaitement informés du fait qui n'a pas besoin d'être rappelé, en présence de la concurrence qui menace d'être exceptionnellement vive.

Pour en revenir aux produits du Japon, il est satisfaisant de trouver que les Japonais portent sérieusement leur attention sur les choses de l'Agriculture et s'efforcent d'être leurs propres fournisseurs pour l'alimentation en général du pays.

Le riz, la soie, le camphre vont en se développant et sont à la vérité les véritables richesses du Japon.

De grands perfectionnements ont été apportés dans la fabrication des paillassons, des nattes, des carpettes, de la céramique et d'autres articles de ménage et il est parfaitement reconnu que le bien-être et le confort vont en s'élevant.

Les exportations de charbon sont devenues très importantes au Japon. La valeur atteignait 2 044 943 livres en 1900.

La plus grande partie a été transportée en Chine, aux Indes anglaises, à Hong-Kong et le reste dans les autres contrées orientales.

La pureté du cuivre japonais fait qu'il est reçu sur tous les marchés du monde. Il possède le plus haut degré de conductibilité comparé à tous les autres types. La valeur du cuivre exporté a atteint 1 299 105 livres en 1900,

L'industrie du coton filé se développe très remarquablement au Japon. Tout d'abord cette industrie visait simplement à l'approvisionnement du marché japonais mais bientôt elle a pris de telles proportions qu'il faudra lui trouver d'autres débouchés.

En 1893, la valeur du filé exporté s'élevait seulement à 5 917 livres, tandis qu'en 1900 elle atteignait 2 101 820 livres ; les principaux débouchés étant la Chine, la Corée et Hong-Kong. Un succès véritable-

ment étonnant est celui de la fabrication des allumettes. Dans tout l'empire japonais il existe 265 fabriques d'allumettes et cette industrie donne du travail à 50 000 personnes dont environ 37 000 femmes ou jeunes filles.

Les exportations d'allumettes en 1900 se sont élevées à 1 931 799 grosses de boîtes.

La soie grège, les articles de soie, le thé, les ombrelles, les articles de paille tressée et autres produits figurent pour des chiffres considérables dans les statistiques d'exportation.

Le chapitre, dans le livre de M. Morris, qui traite des moyens de communication et qui donne des détails sur les chemins de fer, les télégraphes, les téléphones, est certainement le plus intéressant au point de vue de l'art de l'ingénieur ; mais comme nous en avons souvent parlé, nous trouvons inutile de nous répéter.

Le chapitre relatif aux primes et aux subventions présentera un intérêt spécial actuel lorsque l'avenir de nos affaires maritimes sera mis en discussion.

La dernière partie de ce livre est un exposé des tarifs et règlements de douane et une discussion de la situation financière du Japon au sujet de laquelle M. Marris est très optimiste.

Ce livre deviendra très utile pour tous ceux qui voudront se documenter sur le Japon. Il chassera, en tous cas, toutes les appréhensions qu'on peut avoir sur ce sujet.

LES RESSOURCES MINÉRALES
DE LA TURQUIE. LE CHARBON

(*The Engeneering and Mining Journal* 308 (1902).)

Le charbon est connu en Turquie depuis la plus haute antiquité.

Dioscoride et Pline en fonte mention dans leurs écrits sous le nom de « *Pierre de Thrace* ». On le rencontrait à Sintia sur les rives du Pontus, à l'ouest de Constantinople actuelle. Aristote mentionne que ce charbon en brûlant avait une odeur bitumineuse et qu'il était employé par les forgerons.

Théophraste observe que certaines pierres cassantes deviennent en brûlant comme du charbon brillant et restent ainsi très longtemps.

Ce charbon comme celui de Macédoine était, sans aucun doute, du liguite.

Turquie d'Europe. — Il existe seulement trois mines de charbon en voie de faible exploitation.

Dans la province d'Andrinople, à l'ouest de Constantinople, se trouvent les districts de Dedeagh, de Kechane et de Ouzoun-Keupru.

Dans le district de Rodosto on trouve des dépôts de charbon encore inexploités.

Bien que la main-d'œuvre soit bon marché dans ces régions — 30 cents par jour — l'exploitation de ces mines se développe très lentement.

Le charbon extrait est du lignite mais de qualité inférieure à celle du même produit d'importation. Les routes sont mauvaises et les moyens de transport à peu près nuls ; d'autre part, les mines sont dirigées par des hommes sans connaissances techniques ; il en résulte que le prix de vente du produit est beaucoup trop élevé.

Près des côtes de la mer Noire, au nord de Constantinople, près des villages d'Akbrunav, Tchiflik et Aghatchly, on rencontre le lignite foliacé très probablement dans les terrains quaternaires. Ailleurs on le trouve associé à la marne, à la craie, au calcaire noir siliceux. Ordinairement les veines ont une épaisseur variant entre cinq centimètres et un mètre, mais on en rencontre de plusieurs mètres ; elles ne sont pas exploitées.

Dans le sud de la Macédoine, en Albanie, dans la province de Monastir, la houille existe, dit-on, en quantité considérable.

En Albanie le lignite se trouverait près de Triano et la houille à Telvino.

Il en résulte donc que la Turquie d'Europe recèle de nombreux dépôts de lignite appartenant très probablement aux terrains tertiaires.

Quelques-uns sont à peine exploités ; la plupart point du tout.

Quant à la qualité du charbon, à la nature du pays, aux profits qu'une exploitation sérieuse peut en tirer, ceci demande beaucoup d'habileté et de prudence.

Asie Mineure. — Les mines de charbon les plus importantes dans cette partie de la Turquie sont celles d'Héraclée ou Erigli sur les côtes de la mer Noire, à l'ouest de la partie nord du Bosphore, à 135 milles marins de Constantinople.

Ces importants dépôts de charbon sont connus depuis longtemps ; ils forment des bandes étroites le long de la côte et sont placés par rapport à celles-ci dans la direction du Sud-Ouest.

Les veines de charbon sont interstratifiées avec du calcaire crayeux et du grès. Leur direction dominante est E.-S.-E. 14° à 40° ; mais elles sont très souvent bouleversées ou manquent totalement, d'où de grandes difficultés dans l'exploitation des mines ; difficultés qui pourraient être aplanies par un examen attentif du district.

Les veines ont une épaisseur variant de 2 mètres à 2,700 m.

En 1853 et postérieurement la houille fut extraite, dans ce district dans nombre de localités entre Héraclée et le village de Bartan, sous la direction d'un ingénieur anglais. Ces mines après bien des vicissitudes sont maintenant exploitées par une compagnie française, la Société d'Héraclée.

Ces mines ont une superficie de 25 kilomètres carrés — 1 200 à 1 500 ouvriers du pays y sont employés, dirigés par des mineurs étrangers. Le débit journalier est de 850 à 950 tonnes.

Un chemin de fer à voie étroite relie les mines avec les quais.

Au commencement de l'année 1901, on a établi un tramway aérien de 6 kilomètres de long qui peut transporter 500 à 600 tonnes par jour.

Le charbon destiné aux machines à vapeur est

criblé mécaniquement et soigneusement trié à la main. Les fragments au-dessous de 50 millimètres de diamètre sont alors transportés à Langouldak où ils sont à nouveau criblés et classés suivant leur grosseur.

Les morceaux de grosseur moindre que 10 millimètres sont destinés à la fabrication du coke; ceux de 10 à 18 millimètres sont pour la forge, de 18 à 50 millimètres pour les usines et le gaz d'éclairage.

La compagnie a monté la fabrication des briquettes qui peut être portée à 300 tonnes par jour si cela est nécessaire.

Depuis 1900, 50 fours à coke sont en marche produisant par 24 heures 120 tonnes de coke d'excellente qualité.

A Langouldak il existe un port d'embarquement que la compagnie a grandement amélioré de manière à charger rapidement par n'importe quel temps au moyen de grues qui déversent directement le charbon dans les steamers. Par ces moyens perfectionnés on peut mettre par jour 2 000 tonnes à bord.

Ce charbon est bitumineux, ainsi que le montre l'analyse suivante :

Charbon pur	61,86
Matières volatiles	27,47
Cendres	8,70
Eau	1,50
Soufre	0,47
	100,00

Ce charbon est en concurrence avec celui de Cardiff mais ce dernier est incontestablement meilleur pour les usages domestiques et manufacturiers. Il est employé par la compagnie de chemins de fer de Constantinople.

Quoiqu'assez sale et peu convenable pour les générateurs à vapeur, la houille d'Héraclée est employée à Mohsourie, ligne de steamers turcs à Constantinople, et le capitaine d'un bateau de sauvetage m'a dit qu'il la préférait à cause de son bas prix et malgré son pouvoir calorifique moindre.

La houille d'Héraclée est cotée 2 liv. 1/2 à 3 livres la tonne par quantité. La houille anglaise bitumineuse 3 3/4 à 4 livre. Le coke d'Héraclée est coté 5 livres la tonne f. o. b. à l'usine.

La compagnie transporte son coke à Marseille, à Trieste et approvisionne les fonderies métallurgiques du Laurium en Grèce et celles de Bolia en Asie Mineure.

Pour le même emploi, une partie est également expédiée à Kirtch, port russe situé dans la mer Noire.

Le charbon à gaz est fourni aux usines d'Athènes, du Pirée, Salonique, Smyrne, Alexandrie, Trieste, Bucarest, Galatz, Odessa.

Actuellement la production journalière est de 850 tonnes.

Les mines de Bolia, mentionnées ci-dessus, sont des mines de zinc et de plomb argentifère; nous en parlerons prochainement dans un autre article.

La compagnie possède une mine de lignite située à 30 kilomètres de Bolia; elle est appelée à un grand développement. Elle est reliée avec les mines métalliques par un train Decauville à traction animale Cette mine est située dans l'extrême nord-ouest de l'Asie Mineure au sud de la mer de Marmara.

Près de Sonia, entre Bolia et Smyrne et une petite île, se trouvent des gisements de houille que l'on assure être les plus importants de l'Asie Mineure.

Il existe un dépôt de lignite (pliocène) d'étendue restreinte, par conséquent sans grande valeur, à 4 milles nord-ouest de Lapsiki près des Dardanelles.

L'auteur de cet article a également examiné de petites pochetées de charbon bitumineux de bonne qualité, situées au voisinage de Ismid, à l'est de Constantinople.

Dans le sud-est de l'Asie Mineure dans les chaînes de montagnes de l'Anti-Taurus, au nord-est de la ville d'Adana, on a trouvé du charbon. Tchihatcheff et d'autres voyageurs ont constaté l'existence de houille de qualité supérieure entre la ville de Sis et le village de Belenkeny.

On rapporte que, vers 1863, la houille était exploitée précisément à cet endroit par un chef Avchare dont l'hostilité éloignait les étrangers des localités carbonifères.

Syrie. — Il existe de nombreux gisements de houille dans le Lebanon; les principales localités se trouvent placées dans la province du Liban.

Quelques-unes de ces mines sont exploitées sur une petite échelle par les propriétaires de filatures de soie pour les besoins de leur travail. Une des plus importantes mines est celle de Aim-Amadé produisant annuellement plusieurs milliers de tonnes.

Une autre est située près de Jezzine et produit 500 tonnes par an; elle pourrait en fournir 10 000 pendant le même laps de temps.

Son extraction est payée à raison de 30 cents la tonne. Bien que de très bonne qualité, il est encore inférieur aux charbons anglais et le manque de moyens de communication entre les mines et les ports d'embarquement a paralysé le développement de cette industrie minière.

Des gisements houillers sont signalés dans la Triassie.

Kurdistan. — Dans la partie extrême est de l'empire, près de la frontière persane, spécialement dans la province de Van et entre le lac de Van et celui de Urumdia (Perse), la présence de la houille a été signalée sur divers points par exemple entre Khamadan et Tchobauly (Perse), puis entre Kashkal et Gernavig.

Au nord de Gernavig près de Douane, on a trouvé d'importants dépôts d'affleurement de bonne qualité. Les habitants de cette contrée — les Kurdes — brûlent de la bouse de vache séchée dans l'ignorance absolue qu'ils sont de l'usage qu'on pourrait faire de la houille. Près de Harpont, des dépôts considérables de bon anthracite ont été trouvés : ils sont encore inexploités.

Mêmes remarques pour les provinces de Diabekir et Mamouret-el-Azis.

Arménie. — Près de la ville d'Erzeroum se trouvent de nombreux gisements de charbon. Par exem-

ple à 35 milles nord-ouest de cette ville se trouve une veine qui fut ouverte dans l'été de 1900, sous la surveillance des autorités municipales et militaires. Des quantités considérables de ce charbon ont été vendues à la consommation, principalement aux casernes. Ce charbon est de médiocre qualité mais on peut le débiter à la ville au même prix que le bois, soit 9,25 à 10 livres la tonne. Le prix du transport par wagon n'est pas moins de 5,87 liv. la tonne.

Conclusions. — Dans la Turquie d'Asie les ressources en charbon sont énormes. Beaucoup de ces gisements sont du lignite ou de la houille bitumineuse de qualité passable mais cependant parfaitement applicable à des besoins déterminés. Il est plus que probable qu'il existe d'autres dépôts plus importants et de meilleure qualité. Le seul que l'on exploite sérieusement est à Héraclée dans la mer Noire.

Il est vraisemblable que les dépôts carbonifères des provinces d'Adana, Mamouret-el-Azis, Darbekis et Van sont très importants.

LES MINES DE CHARBON
DE TAKASIMA (JAPON)

Par **M. E. W. Nardin**

(*The Engineering and Mining Journal*, 14 (1902)

Les mines de charbon de Takasima comprennent quatre îles situées à l'entrée du port de Nagasaki. Elles sont la propriété de la Cie Mitsu Bishi.

Il existe plusieurs traits caractéristiques dans l'exploitation de ces mines ; nous voulons parler de l'angle aigu du plongement des veines séparées quelquefois par des centaines de pieds de roches sédimenteuses et de la méthode toute spéciale d'exploitation. Une petite surface seule peut être utilisée pour le travail ; de là un danger permanent d'affaiblissement du plafond et par conséquent envahissement des travaux par les eaux de l'Océan.

Ces îles portent les noms de *Hascina Nakanosima*, *Takasima*, *Yokosima*. Elles sont situées à environ un mille des terres. A l'exception de Takasima qui est de grande dimension et montre des traces de végétation, elles sont composées de roches stériles s'élevant en protubérances au-dessus de l'Océan.

Hasima a été en partie nivelée et une haute muraille de pierre a été élevée le long de la ligne d'eau. Lorsqu'en venant de Sanghai on entre dans Nagasaki, Hasima fait l'effet d'un énorme vaisseau de guerre de couleur grise avec des cheminées fumant ce qui ajoute à l'illusion.

Les couches géologiques sont de l'âge tertiaire, on y rencontre en effet des coquilles fossiles, etc.

La roche est formée d'un grès grisâtre qui près des veines de charbon est remplacé par des schistes, une section longitudinale tracée à travers Hasima, Nakanosima et Takasima montre, par des sondages, de grands affaissements dus à des failles.

Entre Hasima et Nakanosima, le charbon semble interrompu et actuellement la différence de niveau est d'environ 20 pieds.

Au nord de Nakanosima il existe d'autres failles ; une également a été constatée au sud de Takasima et quelques sondages opérés entre ces deux points montrent qu'il en existe d'autres.

La faille du sud de Takasima est beaucoup plus étendue que les autres ; la partie qui manque de la veine supérieure a dû être reportée à 500 pieds au-dessous.

L'auteur examine d'abord l'extraction à Hasima où l'affleurement des veines est à 8 pieds ; mais le feu ayant éclaté la mine a dû être noyée d'eau et abandonnée.

Outre ces veines supérieures il existe des exploitations par puits de 700 pieds de profondeur.

La houille extraite s'émiettant facilement, des boisages solides doivent être immédiatement posés au plafond de la galerie, sans cette précaution on aurait à craindre les inondations venant de l'Océan.

L'eau d'infiltration existe néanmoins en petite quantité, mais comme ces travaux s'exécutent toujours à grande profondeur, de puissantes pompes d'aspiration y sont établies.

La station principale des pompes est placée au fond d'un puits à 530 pieds de profondeur. Trois pompes Warthington y élèvent l'eau dans un seul tuyau de refoulement. Une seule pompe est en action ; les autres sont là en cas d'évènement.

Toutes ces pompes ainsi que les machines perforatrices sont actionnées à la vapeur par des générateurs placés à la surface du sol.

Le gaz existe en grande quantité dans toutes les parties de la mine et l'usage des lampes de sûreté y devient nécessaire. A chaque puits est établi un ventilateur.

Arrivée sur le sol, la houille est chargée sur des jonques à voiles jusqu'à Nagasaki où elle est emmagasinée et delà mise dans des allèges pour être embarquée dans des steamers.

Dans les trois îles il y a 3 000 mineurs, plus 2 000 hommes employés hors de la mine pour les diverses manœuvres.

L'INDUSTRIE DU NITRATE
AU CHILI

(*The Engineering and Mining Journal*, 116 (1902)

Depuis l'époque (mars 1901) de la formation du trust des producteurs, l'industrie du nitrate au Chili a subi une transformation sérieuse au double point de vue financier et commercial.

Dès la première année les producteurs ont réglé leur production sur l'importance des demandes.

La grande consommation faite par l'agriculture et l'industrie proprement dite a naturellement amené la hausse des prix ; il en est résulté qu'une quantité de petites exploitations minières qui végétaient sont maintenant prospères.

Presque tous les propriétaires de terrains nitrifères sont d'origine anglaise.

Il existe encore des exploitations individuelles ; elles

sont cependant en petit nombre, graduellement elles se trouvent englobées par les grandes compagnies.

Périodiquement le gouvernement chilien met en vente des nitrières ; en novembre dernier, par exemple, il a cédé 28 lots achetés en bloc pour la somme de 893 399 livres.

La plupart de ces lots ont été acquis par des compagnies qui les ont mis de suite en exploitation.

Avant la vente de novembre il existait 85 lots dont 66 seulement étaient exploités et qui produisaient, en 1901, 31 258 687 quintaux métriques de salpêtre qui précisément à cause de l'entente entre producteurs était en diminution de 1 215 895 quintaux par rapport à 1900.

Sur la production de 1901, 27 386 112 quintaux ont été exportés ; le reste a été employé pour la fabrication de la poudre à mine pour les nitrières.

Notons, en passant, qu'une quantité de terrains nitrifères exploités aujourd'hui n'avaient jamais été touchés jusqu'à présent.

D'autre part depuis la hausse du prix et la baisse du frêt, quantité de terrains sans grande valeur ont acquis une importance relative assez considérable.

On estime à 20 264 le nombre d'hommes employés à cette industrie (1901).

En 1900 le nombre des travailleurs était moindre ; ils trouvaient alors dans les mines de cuivre un salaire plus rémunérateur ; mais depuis la baisse du prix du cuivre, les ouvriers ont une tendance marquée à retourner aux mines de nitrate.

Il y a quelques mois, les ports du Chili ont été le théâtre de grèves assez sérieuses ; un arrangement amiable paraît se faire cependant avec les compagnies qui ont le plus grand intérêt à éviter les troubles, depuis la formation d'une ligne de bateaux transporteurs.

De nouvelles mines sont mises en exploitation dans divers districts et quelques-unes, qui avaient arrêté leurs travaux, sont maintenant en pleine marche.

Le prix de revient n'a guère changé, mais on doit noter que, depuis quelque temps, on s'efforce de produire à meilleur compte. Les profits réalisés ont été suffisants pour permettre aux compagnies de payer un dividende et d'amortir le capital.

L'avenir de cette industrie dépend surtout de la consommation du nitrate de soude aux Etats-Unis et en Allemagne ; une diminution dans la consommation de ces pays amènerait inévitablement une baisse de prix et par conséquent une réduction dans les bénéfices.

MINERAIS DE ZINC AU KENTUCKY

Deux nouveaux gisements de blende ont été récemment découverts dans le district de Crittenden.

La mine de Old Jim a extrait de la surface plusieurs milliers de tonnes de Calamine. On est à la recherche d'un bon procédé pour la séparation de la blende du spath fluor.

PRIX ET PRODUCTION DU CHARBON

(*The Engineering and Mining Journal*, 672 (1902).)

La question du prix de revient du charbon est intimement liée à celle du développement des industries nationales, ainsi qu'à celle du commerce avec l'étranger.

C'est précisément à ce point de vue que s'est placé le Ministère du commerce en Angleterre pour étudier le prix du charbon chez les diverses nations.

Actuellement, le prix de revient est difficile à établir ; mais dans quelques statistiques récemment publiées, le prix moyen de vente aux houillères a été pris comme base de cette estimation approchée.

A ces renseignements ont été ajoutés ceux relatifs aux rendements annuels des mineurs pris individuellement.

	Prix à la mine	Tonnes par mineur
	Livres	
Etats-Unis	1,335	548
Angleterre	2,255	278
Allemagne	2,255	264
France	2,880	206
Belgique	3,345	177
Autriche-Hongrie	1,780	163
Indes	1,030	70
Australie	1,520	430

Le plus bas prix de vente est celui qui se rapporte aux Indes, où le rendement par mineur est également le moins élevé. Dans cette contrée, les salaires sont bien au-dessous de ceux payés en Amérique et en Europe.

La plus haute production par mineur est celle des Etats-Unis, due certainement à une valeur productive individuelle plus grande, mais aussi à l'emploi d'une machinerie très perfectionnée.

D'après ces chiffres, la moyenne du prix de vente du charbon anglais a présenté plus de variations que celle des charbons américains.

Dans les deux pays, le prix pour les années antérieures était le plus bas en 1897, c'est-à-dire lorsque le point extrême fut atteint pendant cette longue période de dépression qui commence en 1893.

Mais aux Etats-Unis, la reprise fut graduelle et ferme à partir de cette date.

Le prix moyen aux mines a été suivant les publications pour les six années passées :

Années	Etats-Unis	Angleterre
	Livres	Livres
1896	1,145	1,405
1897	1,110	1,420
1898	1,060	1,525
1899	1,113	1,820
1900	1,275	2,595
1901	1,335	2,255

La différence entre le plus haut et le plus bas prix a été seulement aux Etats-Unis de 27,5 c., alors qu'en Angleterre, il était de 1,19 liv.

Ces différences sont d'autant plus frappantes, qu'aux Etats-Unis, l'amélioration de la situation n'a été due ni à un commerce plus prospère, ni à une demande plus active.

On doit plutôt l'attribuer aux changements des propriétaires des mines et des chemins de fer, qui ont fait tous leurs efforts pour diminuer la concurrence et par conséquent modérer la baisse des cours.

On a pu constater, dans ce cas, que l'amélioration des prix avait été, en général, plus profitable aux chemins de fer qu'aux propriétaires de mines.

Pendant l'année 1901, la moyenne du prix de vente à la mine a été en augmentation pour les Etats-Unis.

En Angleterre, il y a eu diminution malgré l'augmentation sur les prix, causée par les forts achats de charbon de la part des Etats-Unis où la grève battait son plein.

Cette augmentation n'a été que temporaire ; elle a passé aussi vite que la cause qui l'avait produite.

Ajoutons que trois pays produisent plus de 80 % du charbon extrait et brûlé dans le monde entier.

La production de ces trois contrées, pour les deux années passées, peut se chiffrer ainsi en tonnes métriques :

	1901	1902	Différence
Etats-Unis.	243 414 163	266 078 668	+ 22 664 505
Angleterre.	228 772 886	223 551 696	— 5 221 190
Allemagne.	149 551 058	152 628 931	+ 3 077 873
Totaux . . .	621 738 107	642 259 295	+ 20 521 188

La production mondiale est estimée par « *The Mineral Industry* », en chiffres ronds, à 765 000 000 de tonnes métriques en 1900, tandis qu'en 1901, elle était estimée à 790 000 000 de tonnes.

La plus grande partie de cette augmentation est due à la production américaine.

L'INDUSTRIE DU CIMENT
EN ALLEMAGNE

Journal of the Society of chemical Industry 1112 (1902)

Les efforts du syndicat du ciment (Allemagne) pour restreindre la fabrication et régler les prix ont échoué ; force lui a été de se dissoudre.

D'autre part un grand nombre d'usines n'ont pas consenti à se laisser englober par le syndicat au sein duquel, du reste, s'étaient élevés des dissentiments. Tandis que les nouvelles usines chomaient, les anciens établissements étaient débordés de travail.

Des plaintes s'étaient élevées au sujet de la répartition des ventes ; une quantité d'adhérents ont déclaré qu'ils n'avaient pas reçu un nombre de commandes proportionnel à leur puissance de production comme il avait été convenu.

Tandis qu'en 1898 les dividendes des usines les plus importantes variaient entre 8 et 33 % actuellement elle ne servent rien ou presque rien au capital. D'autres ont préféré se retirer plutôt que d'être obligées de créer un nouveau capital, quelques unes ont cessé la fabrication ; l'une d'elles a fait faillite.

Cette lutte qui a duré jusqu'en septembre 1900 a eu pour effet d'amener une concurrence acharnée entre les grandes usines et les petites ; il en est résulté que les prix du ciment sont tombés à 20 % au-dessous du prix de revient le plus bas.

Une usine annonce que la matière première lui coûte 120 marks le wagon alors que le ciment pour des grosses commandes est vendu 130 marks la même quantité.

Une autre usine déclare que le ciment de Portland est offert à 125 marks par commande de 1 000 kilogrammes pris à l'usine ; le prix de revient pour une même quantité en Allemagne ne s'élève pas à moins de 180 à 190 marks.

Cet avilissement des prix ne peut avoir qu'un résultat ; les usines disposant d'un fort capital peuvent seules soutenir la lutte.

La consommation allemande et l'exportation s'élèvent annuellement à 14 000 000 de barrils ; or, la production peut monter à 30 000 000 de barrils par conséquent les usines ne doivent travailler qu'à moitié de leur production et l'approvisionnement en surplus doit être emmagasiné.

Dans le sud de l'Allemagne il existait en 1899 20 fabriques de ciment de Portland et 25 en 1901. Dans cet intervalle la production s'est élevée de 5 000 000 à 8 000 000 de barrils.

Dans l'Allemagne du centre il y avait en 1899 28 fabriques pouvant produire 61 000 000 de barrils. En 1901, le nombre des usines a été porté a 39 qui pouvaient fournir 13 000 000 de barrils.

En Silésie (1899) 6 usines produisaient 15 000 000 de barrils. En 1901, 7 usines fabriquaient 20 000 000 de barrils.

Il existe en outre 11 usines préparant du ciment de laitier ; soit 800 000 barrils.

De 1895 à 1900 le nombre des ouvriers employés dans cette industrie s'est élevé de 30 000 à 35 000. Pendant l'année passée ce nombre a diminué bien que celui des usines ait augmenté. Les salaires ont baissé de 25 % depuis 1899. La diminution de la bâtisse a touché sérieusement cette industrie ; à Berlin par exemple la consommation du ciment a été moindre d'un quart.

Afin de résister à une nouvelle dépression des prix une réunion des membres du syndicat du nord-ouest et du centre de l'Allemagne s'est tenue à Hanovre en juillet 1902 ; 30 usines étaient représentées par 37 délégués.

L'objet de cette réunion était d'établir les prix jusqu'en janvier 1903 ; à l'unanimité il fut convenu qu'aucune commande ne devait être acceptée pour 1903.

L'INDUSTRIE DU PÉTROLE
AU NOUVEAU BRUNSWICK

Quatorze puits à pétrole viennent d'être percés dont deux sont arrivés à près de 300 mètres après avoir traversé la première couche de sable huileux.

La compagnie concessionnaire se propose de créer une raffinerie d'une capacité de 400 barils par jour. Elle s'est obligée à dépenser pour cette industrie une somme 20 000 livres sterling dans les cinq premières années de sa concession.

LA PRODUCTION DU BROME
AUX ETATS-UNIS

En 1901 les Etats-Unis ont produit 552 043 livres de brome ayant une valeur de 154 572 dollars. Il y a eu sur 1900 une augmentation d'environ 30 000 livres.

La production du brome dans le monde entier est comme par le passé sous le contrôle de l'Associated American Producers et la Leopoldshall-Stassfurt Convention.

LA PRODUCTION DU CUIVRE
DANS LE MONDE EN 1901

Sur une production totale de 541 811 tonnes, les Etats-Unis ont produit 281 111 tonnes, l'Espagne 55 000 tonnes, le Chili 33 000 tonnes, le Japon 30 000 tonnes, le Mexique 28 000 tonnes, l'Australie 26 000 tonnes, l'Allemagne 24 000 tonnes le Canada 22 500 tonnes. Le Canada a augmenté de 165 % sa production en 1901 sur l'année précédente. Depuis 1880 les Etats-Unis ont décuplé leur production.

Les mines les plus importantes sont l'Anaconda qui produit 100 millions de livres; Calumet et Hécla 93 millions, Rio Tinto 85 millions, Boston et Montana 55 millions, Mansfield 45 millions, United Verde 35 millions et Capper Queen 35 millions.

(*Mines and Minerals*, mai 1902).

LE CUIVRE
DANS LA CAROLINE DU NORD

Pendant ces 5 dernières années cette région a pris place parmi les pays grands producteurs de cuivre. En 1900 on a extrait 2 800 000 livres de cuivre, quantité qui n'est dépassée que par le Montana, le Lac Supérieur et l'Arizona. On y trouve du quartz aurifère avec des sulfures de cuivre en contact, chalcopyrite, pyrrhotite et parfois des carbonates, du cuivre natif et de la sphalérite. On n'a pas encore atteint de grandes profondeurs.

(*Eng. and Mining. J.* juin 1902).

PRODUCTION DU ZINC
DANS LA HAUTE SILÉSIE (ALLEMAGNE)

(*Journal of the Society of chemical Industry*, 1112 (1902))

De récentes statistiques ont montré qu'en 1901 il existait 24 fonderies de zinc dans la Haute-Silésie mettant en marche 542 fourneaux dont 406 à gaz.

Ces fourneaux représentent un total de 23 934 cornues.

La matière mise en œuvre était de 253 770 tonnes de blende. On a employé 1 160 052 tonnes de charbon et 41 418 tonnes d'argile à feu.

Le rendement est représenté par 107 977 tonnes métriques de zinc, 1 182 tonnes de plomb et 13 tonnes de cadmium.

La moyenne de rendement en zinc par charge de fourneau était de 22 1/2 %.

DÉCOUVERTE DU CUIVRE
DANS LA RHODÉSIA

(*Journal of the Society of chemical Industry* 1112 (1902))

Suivant le « Cape Argus » du 2 Juillet on a découvert du cuivre dans le bassin de Rothschild situé près de Francistown.

Ce minerai contient 60 à 70 % de cuivre pur, il fut découvert accidentellement alors qu'on était à la recherche de l'or.

LE BENZOL ET LES MOTEURS
A EXPLOSION

Sur un rapport de M. d'Arsonval, la marine a adopté le benzol pour ses moteurs de chaloupe ; il aurait donné de meilleurs résultats et serait plus économique que l'essence de pétrole pour les forts moteurs à explosion de 40 à 60 chevaux tels que ceux actuellement utilisés sur les chaloupes de la marine.

(*Revue Industrielle de Paris*, août 1902).

LES MINERAIS A TUNIS

(*J. of the Soc. of chem. Ind.* 1563 (1902))

Les minerais exploités sont principalement ceux de zinc à l'état de calamine et ceux de plomb sous la forme de galène et de cérusite.

Les mines importantes sont en petit nombre étant donnée la grande proportion de licences concédées. Cet état de choses est dû au désordre des couches géologiques qui a empêché l'exploitation de se faire avec méthode.

En fait l'industrie minière dans ce pays est dans son enfance, cependant l'exportation qui s'élève pour 1901 à 26 145 tonnes montre une situation en voie d'amélioration.

Les minerais de plomb et de zinc s'y trouvent en

général dans les couches profondes crétacées et calcaires.

Les districts miniers principaux sont situés au Nord de la Tunisie ; les centres étant à Teboursouk, Beja et Souk-el-Arba.

BIBLIOGRAPHIE

Travaux de l'Institut National Agronomique

L'Institut national agronomique vient de publier le 1er fascicule du tome II de la 2e série de ses *Annales*.

Ce fascicule se compose de 3 mémoires ou rapports du plus haut intérêt.

Nous citerons d'abord le remarquable mémoire de MM. Risler, directeur honoraire, et Wéry, sous-directeur, ayant pour titre : *Contributions à l'étude du drainage et de l'irrigation*.

Partant de ce principe que, pour donner une base rationnelle aux études de drainage et d'irrigation, il faut comparer les quantités d'eau dont les récoltes ont besoin avec celles que leur apportent les pluies tombées directement sur les champs où elles sont cultivées, les auteurs commencent par établir la consommation d'eau faite par les plantes. Pour cela, ils s'appuient sur les expériences relatives à la transpiration des plantes cultivées que M. Risler a faites de 1867 à 1876, à sa ferme de Calèves, sur celles de M. Wolny, à Munich (1879 et 1880) et sur celles plus anciennes de Schübler. Puis, empruntant les moyennes annuelles et mensuelles des pluies tombées dans les diverses régions de la France de 1861 à 1890 à un mémoire sur le régime des pluies dans l'Europe occidentale, publié en 1895 par M. Angot, professeur à l'Institut agronomique, ils établissent la comparaison entre le régime des pluies et les besoins des principales récoltes ; blé, avoine, prairies, etc.

Naturellement, ils sont amenés à conclure en examinant les cas dans lesquels il est profitable d'irriguer.

Le second mémoire a pour titre : *De la culture du noyer en France*. Il est signé de M. Arthaud-Berthet, stagiaire de 3e année.

L'auteur s'est proposé de faire connaître le noyer, ses variétés, son aire géographique, le climat et le sol qui lui conviennent, sa culture proprement dite, ses maladies et leurs traitements, ses produits, leur récolte et leur utilisation, l'importance et les conditions économiques de la culture et enfin l'avenir qui semble devoir lui être réservé.

C'est, somme toute, une monographie du noyer. Ce travail est doublement intéressant : d'abord à cause du peu de recherches scientifiques et de travaux faits jusqu'alors sur cette question, ensuite parce qu'il dirigera certainement quelques praticiens dans la voie de la culture du noyer, qui, comme toutes les cultures secondaires ou spéciales, est trop souvent considérée à tort à notre point de vue, aussi bien dans les milieux agricoles, comme accessoire, peu productive, négligeable.

Le dernier travail contenu dans ce fascicule des *Annales de l'Institut agronomique* est le résumé des observations faites par un élève sur l'invasion des criquets dans les Charentes.

L'auteur suit pas à pas les différentes phases de l'envahissement des Charentes par le criquet italien (Gryllus italicus-Lin.) en 1901 et 1902. Il nous décrit les dégats occasionnés par cet acridien, ses mœurs et les moyens de lutte employés contre lui. Il termine en indiquant les ennemis naturels des criquets et l'influence des intempéries sur leur développement.

Les *Annales de l'Institut agronomique*, devenues un véritable journal, paraissent aujourd'hui sous forme de fascicules réguliers.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE

SEPTEMBRE 1903

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

[M]ÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO D'AOUT 1903

DE LA

[M]ÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE SEPTEMBRE 1903

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

GLYCÉROLÉ-QUESNEVILLE

au Blanc de Bismuth

DU DOCTEUR QUESNEVILLE

MÉDICAMENT HÉROÏQUE CONTRE LES IRRITATIONS CUTANÉES, DÉMANGEAISONS DE L'INTERTRIGO, EXSUDATIONS DE LA DARTRE, INOCUITÉ ABSOLUE, se recommande POUR LES SOINS DE LA PEAU.

Bien avant que l'on reconnut aux préparations de bismuth une haute valeur spécifique sur les maladies du tube digestif, on savait qu'elles produisaient d'excellents effets sur la peau, qu'elles l'adoucissaient, l'embellissaient, et, surtout, faisaient passer toutes les petites affections dont elle est susceptible d'être atteinte. Or, l'association du bismuth à la glycérine, qui elle-même est un excellent topique à employer à l'extérieur, ainsi que l'ont constaté MM. les docteurs Trousseau, Demarquay et Bazin, fait du *glycérolé de bismuth* une préparation des plus importantes.

On n'a pas assez insisté dit le Dr Eugène Légal dans son Mémoire complet paru dans le *Moniteur Scientifique* de juin 1873, sur les effets merveilleux du glycérolé de bismuth dans l'intertrigo. Il tarit rapidement l'exsudation qui a lieu par la dartre et donne à la peau un teint mat.

Doit être conseillé aux dames pour remplacer les *Blancs* ou *Fards*, préparés avec du zinc ou du plomb.

Prix du 1/2 pot : **3 fr. 50.** — **PARIS, 12, Rue de Buci.**

INDUSTRIES CHIMIQUES ET TINCTORIALES

Constructions, installations et mise en route d'usines de Produits chimiques et d'ateliers de teinture.

Acides. — Alcalis. — Sels. — Savons. — Tannins mordants, etc., etc. — Nuances grand teint. — Rouges. — Noirs. — Bleus, etc.

Blanchiment, Mercerisage, Gazage, etc.

FRANCIS J.-G. BELTZER

Ingénieur-Chimiste-Expert

21, Boulevard Bineau, LEVALLOIS-PERRET

NOIR DE SANG

EXTRAIT PAR ACIDES

de H. FLEMMING, à Kalk, près Cologne

En trois qualités, EST LE PLUS PUISSANT DÉCOLORANT employé dans les Laboratoires des Usines Chimiques pour le blanchissage des glycérines distillées, des solutions de sucre, d'alcaloïdes, d'acide tartrique et de sels divers.

Concessionnaire pour la vente :

M. FLANDRAZ,

20, Rue Saint-Vincent-de-Paul, PARIS

CRÈME DE BISMUTH QUESNEVILLE

(HYDRATE D'OXYDE DE BISMUTH)

merveilleux médicament contre

DIARRHÉE — DYSENTERIE — DYSPEPSIE — HYPERCHLORHYDRIE MAUVAISES DIGESTIONS — CHOLÉRINE — DÉRANGEMENTS DE CORPS

Nota. — Exiger le nom du Dr **QUESNEVILLE**, sur la véritable Boîte de **CRÈME de BISMUTH**

La crème de bismuth en pâte épaisse, dépourvue de toute acidité, est contenue dans un flacon accompagné d'une cuiller en os ; on en prend une ou deux cuillerées que l'on délaie dans un peu d'eau ou de lait et l'on avale d'un seul trait. Cette préparation peut être administrée en lavements aux tout jeunes enfants, même à la mamelle, avec grand succès. Il ne faut pas oublier, ainsi qu'il résulte des discussions qui se sont plusieurs fois produites à l'Académie de médecine, que pour les jeunes enfants et en cas d'épidémie de CHOLÉRINE ou de CHOLÉRA il est de la plus grande prudence de traiter d'abord les diarrhées instantanément arrêtées par la crème de bismuth du Dr QUESNEVILLE.

PRIX DU 1/2 FLACON : **5** FRANCS

LE DÉVELOPPEMENT DE L'INDUSTRIE DU FER AUX ÉTATS-UNIS

La quinzième édition du guide de Swank, « Directory to the Iron and Steel Works of the United States », qui vient de paraître, ne le cède en rien à ses devancières et fait le plus grand honneur à son auteur. La première partie de cet ouvrage renferme des données financières sur l'industrie américaine du fer et sur les principales compagnies. Les capitaux, le siège social, le nom des directeurs et employés supérieurs, l'indication des diverses sortes de fabrication, le nombre des usines, des mines de charbon et de fer, des cokeries, des carrières de chaux, des lignes de chemins de fer, des bateaux etc., appartenant à chaque compagnie, sont relevés, D'après ces données nous avons dressé le tableau suivant qui comprend les principales compagnies industrielles du pays :

Nom	Capital millions de dollars		Nombre des hauts-fourneaux	Production par 1000 tonnes de fer	Nombre d'aciéries	Observations
	actions	obligations				
*United States Steel Corporation	1 100	304	—	—	—	
*Carnegie Steel Company	160	160	19	2 740	6	
*Federal Steel Company	99,7	26,8	20	2 115	6	
*National Steel Company	59	3,8	18	2 325	6	
*National Tube Company	80	—	4	430	9	16 fabriques de tubes.
*American Steel et Wire C°	90	0,07	11	1 030	15	
*American Steel Hoop C°	33	—	—	—	14	
*American Sheet Steel C°	52	—	3	500	21	
*American Bridge C°	70	—	—	—	1	33 usines pour la construction des ponts.
*Shelby Steel Tube C°	15	—	—	—	5	7 fabriques de tubes.
*American Tin Plate C°	50	—	—	—	28	25 fabriques de fer blanc.
Republic Iron et Steel C°	55	—	6	455	27	
Barum Richardson C°	0,2	—	4	20	—	6 hauts-fourneaux au charbon de bois.
Troy Steel C°	2,5	—	3	160	3	
Thomas Iron C°	2,5	—	10	240	—	
Bethlehem Steel C°	15	—	4	200	1	
Empire Steel et Iron C°	5	—	12	378	—	
Lackawana Iron et Steel C°	25	—	7	366	2	
Glasgow Iron C°	?	—	1	50	2	
American Iron et Steel Manufacturing C°	20	—	—	—	4	
Reading Iron C°	1	—	2	145	4	
Susquehanna Iron et Steel C°	1,5	—	2	55	5	
Pennsylvania Steel C° of New-Jersey	50	—	11	788	2	
Cambria Steel C°	50	—	6	650	1	
Jones et Laughlins, Limited	20	—	5	890	2	
Crucible Steel C° of America	50	—	—	—	13	
Pressed Steel Car C°	25	—	—	—	—	4 fabriques de wagons.
Sharon Steel C°	5	—	1	200	1	
Buffalo Union Furnace C°	1,2	—	3	200	—	Parmi les hauts-fourneaux, 2 à charbon de bois produisant 40 000 tonnes par an.
Wheeling Steel et Iron C°	?	—	3	75	4	
American Shipbuilding C°	30	—	—	—	—	10 chantiers et bassins de radoub.
Colorado Fuel et Iron C°	40	15	3	306	2	
Virgina Iron, Coal et Coke C°	10	8,4	13	627	2	1 haut-fourneau à charbon de bois produisant 2 250 tonnes par an.
Tennessee Coal, Iron et Railroad C°	23	—	20	1 250	3	
Sloss Sheffield Steel et Iron C°	20	4	7	435	—	
Alabama Consolidated Coal et Iron C°	3	—	4	160	—	
Alabama and Georgia Iron C°	1,3	—	1	18	—	
United States Cast Iron Pipe and Foundry C°	30	—	1	?	1	9 fabriques de tubes.
Central Foundry C°	14	—	—	—	—	9 » »
Southern Car et Foundry C°	3,5	—	—	—	1	4 fabriques de wagons.
American Car et Foundry C°	60	—	—	—	2	15 fabriques de wagons.
National Enameling et Stamping C°	30	—	—	—	3	2 fabriques de fer blanc, 9 fonderies et émailleries.

Les actions des compagnies marquées d'un * sont entre les mains de la « United States Steel Corporation » qui, elle-même, ne possède ni usines, ni mines, ni chemins de fer.

La seconde partie de l'ouvrage renferme, indiqués par état, les hauts-fournaux et fabriques non indiqués dans la première partie. Enfin la troisième partie donne toutes les usines par ordre de fabrication, et la quatrième des additions aux seconde et troisième. Un supplément est consacré au Canada. D'après le tableau suivant, on voit que depuis la dernière édition du guide (1898) le rendement des hauts-fourneaux a augmenté de 30 % environ, tandis que leur nombre, ainsi que celui des convertisseurs, est en décroissance.

	Novembre 1901	Avril 1898
Nombre des hauts-fourneaux en marche : 261 à coke, 85 à anthracite et à coke, 55 à charbon de bois, 5 à charbon de bois et à coke	406	420
Nombre de hauts-fourneaux projetés.	12	4
Production annuelle des hauts-fourneaux en marche, tonnes	25 209 030	19 386 892
Production annuelle des hauts-fourneaux à coke, tonnes	21 103 538	15 356 535
Production annuelle des haut-fourneaux à anthracite et à coke, tonnes	3 241 128	3 057 649
Production annuelle des hauts-fourneaux à charbon de bois, tonnes .	718 058	972 718
Production annuelle des hauts-fourneaux à charbon de bois et à coke, tonnes	146 300	—
Nombre des aciéries en marche. . .	527	504
Nombre des aciéries projetées . . .	28	4
Nombre des fours à puddler simples (1 double = 2 simples).	3 255	3 889
Production annuelle des aciéries, ton.	25 591 816	18 216 728
Nombre des clouteries	43	55
Nombre de machines de clouterie . .	3 885	4 544
Nombre de fabriques de pointes (64 en marche, 3 en construction, 2 en démolition)	64	79
Nombre des aciéries Bessemer . . .	35	42
Nombre des convertisseurs Bessemer .	81	95
Production annuelle des convertisseurs Bessemer, tonnes	13 145 000	10 722 000
Nombre des aciéries Clapp-Griffite. .	1	2
Nombre des convertisseurs Clapp-Griffite	1	3
Nombre des aciéries Robert-Bessemer.	2	1
Nombre des convertisseurs Robert-Bessemer	3	2
Nombre des aciéries Tropenas et autres petits Bessemer.	9	—
Nombre des convertisseurs Tropenas et autres petits Bessemer	11	—
Nombre des aciéries Siemens-Martin en marche	112	99
Nombre des aciéries Siemens-Martin projetées	12	—
Nombre des fours Siemens-Martin (403 en marche, 50 projetés) . . .	403	281
Production annuelle des fours Siemens-Martin en marche et projetés, ton.	8 422 386	3 578 602
Nombre des usines d'acier fondu au creuset en marche.	45	45
Nombre des usines d'acier fondu au creuset projetées	3	—
Nombre des creusets dans les usines en marche	2 896	2 952
Production annuelle des usines en marche, tonnes	177 800	179 800
Nombre de fabriques de fer blanc et tôle en marche.	55	69
Nombre de fabriques de fer blanc et tôle projetées	7	1
Nombre de fabriques produisant directement du fer à partir du minerai.	2	3
Production annuelle de ces fabriques, tonnes.	6 172	4 140
Nombre de fabriques traitant la fonte et les riblons	8	10
Production annuelle de ces fabriques, tonnes.	25 984	30 486

PRODUCTION D'ACIER
MARTIN AUX ÉTATS-UNIS, EN 1901

(*Stahl und Eisen*, XXII, 582.)

La production totale d'acier Martin a été de 4 730 810 tonnes en 1901 contre 3 452 505 tonnes en 1900 ; elle est donc en augmentation de 1 278 305 t. ou de 37 %. En 1901, il y avait en marche 90 usines dans 14 Etats. La production, au cours de ces 4 dernières années, a été la suivante :

Etats	1898 (tonnes)	1899 (tonnes)	1900 (tonnes)	1901 (tonnes)
New-England . . .	48 139	55 038	75 714	173 610
New-York und New-Jersey	48 724	62 444	68 439	84 313
Pennsylvanie . . .	1 846 601	2 432 112	2 742 694	3 652 279
Ohio	81 164	119 337	132 274	187 902
Illinois	186 033	250 122	290 120	404 898
Autres Etats . . .	55 315	72 419	143 264	227 808
Total	2 265 976	2 994 472	3 452 505	4 730 810

Sur ce total, 3 676 897 tonnes ont été préparées par le procédé basique et 1 053 913 tonnes par le procédé acide.

Etats	Blocs d'acier Martin		
	Basique (tonnes)	Acide (tonnes)	Total (tonnes)
New-England	88 929	84 681	173 610
New-York und New-Jersey	47 554	36 759	84 313
Pennsylvanie	2 885 674	766 606	3 652 280
Ohio	122 068	65 834	187 902
Illinois	359 049	45 849	404 898
Autres Etats	173 622	54 185	227 807
Total	3 676 896	1 053 914	4 730 810

Etats	Fonte d'acier Martin		
	Acide (tonnes)	Basique (tonnes)	Total (tonnes)
New-England			
New-York	33 696	4 053	37 749
New-Jersey			
Pennsylvanie	106 305	3 917	110 222
Autres Etats	69 987	88 491	158 478
Total	209 988	96 461	306 449

NOUVELLE COLLE VÉGÉTALE

Sur certaines parties des côtes du Japon on récolte de grandes quantités d'une algue appelée « tengusa » (*gelideum corneum*) d'où on extrait une colle végétale très recherchée en Chine et commence à être employée en Europe pour remplacer la gélatine dans tous ses usages. En 1900, l'Angleterre en a importé 26 000 kilogrammes environ et l'Allemagne plus de 35 000.

LES GISEMENTS DE CINABRE
AU TEXAS

Le district de Big Bend pourrait bien, d'après *Eng. and Mining J.* devenir un des points les plus importants pour la production du mercure aux Etats-Unis. A côté du cinabre à gangue de calcite on a trouvé quelque peu de mercure natif. En 1900 on a produit 1750 bouteilles de 76 livres et en 1901 la production s'est élevée à 1901 bouteilles.

Le Commerce de la France pendant le 1er semestre de 1903

IMPORTATION DES PRODUITS CHIMIQUES EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances. —	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. Francs.
Brome	35.100	26 600	200.000
Bromures	2.300	1.100	12.000
Iode brut ou raffiné	56.000	24.600	179.000
Iodures et iodoforme	1.600	400	17.000
Phosphore blanc	7.700	14.200	20.000
Acides acétique	211.300	291.700	1.000
Acides arsénieux	311.400	304 500	122.000
Acides borique	28.500	154.200	11.000
Acides chlorhydrique	1.260.700	1.136.400	50.000
Acides citrique liquide (jus de citron naturel ou concentré)	1.274.600	2.323.900	599.000
Acides citrique cristallisé	200	400	1.000
Acides gallique cristallisé	2.900	2.400	16.000
Acides nitrique	1.032.800	624.300	197.000
Acides oléique	1.267.200	1.575.100	482.000
Acides oxalique	465.200	445.100	332.000
Acides stéarique	1.082.700	1.165.900	867 000
Acides sulfurique	6.018.900	3.800.800	240.000
Acides tannique	148.000	136.500	199.000
Acides tartrique	53.800	47 600	32.000
Extrait de châtaignier, etc.	1.179.900	1.310.900	151.000
Oxydes de cobalt safre, smalt et azur	30.500	42.500	82.000
Oxydes de cobalt pur	5 200	4 100	120.000
Oxydes de cuivre	100.600	83.900	154.000
Oxydes d'étain	16.900	10.100	46.000
Oxydes de fer	590 000	503.700	80.000
Oxydes de plomb	865.100	703.500	387.000
Oxydes d'urane	13.500	5.600	268.000
Oxydes de zinc	1.381.200	1.097.500	581 000
Bioxyde de baryum . . . Fr.	329.100	324.700	266.000
Ammoniaque (alcali volatil)	81.800	96 500	15.000
Potasse et Carbonate de potasse	991.400	720.300	442.000
Cendres végétales vives ou lessivées	20.700	58.600	1.000
Salin de betteraves	1.231.100	919.600	185.000
Soude caustique	519.400	425.800	77.000
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) brute	6.600	31.900	—
Soude naturelle ou artificielle raffinée Sel de soude	1.347.600	1.124.700	10 000
Soude naturelle ou artificielle raffinée Cristaux de soude	8.500	121.700	—
Natron	57.800	35.100	1.000
Bicarbonate de soude	96.500	84.100	18.000
Sels de soude non dénommés	520.600	388.100	44.000
Sel marin, sel de saline et sel gemme bruts ou raffinés autres que blancs	24.892.700	21.582.000	378.000
Sel marin, sel de saline et sel gemme raffinés blancs	139.700	387.000	31.000
Sels ammoniacaux bruts	4.924.000	10.557.300	1.318.000
Sels ammoniacaux raffinés	150.100	252.500	124.000
Sels d'étain	14.600	7.400	25.000
Sels de plomb, produits chimiques et couleurs à base de plomb non dénommés	147.900	125.800	72.000
Acétate de plomb	6.900	11.100	3.000
Alcool méthylique	453.500	93.900	320.000
Alumine anhydre	—	—	—
Alun d'ammoniaque ou de potasse	57.700	30.600	4.000
Alunite calcinée ou moulue	—	—	—
Hydrate d'alumine	3.200	4.200	1.000
Borax mi-raffiné ou raffiné	50.000	76.400	14.000
Borate de chaux	1.549.000	2.562.900	232.000
Carbonates de magnésie	90.600	82.100	50.000
Carbonates de plomb	945 000	1.262.900	434.000
Permanganate de potasse	59.800	71.400	64 000
Chlorures de chaux	696.200	1.864 800	30.000
Chlorures de potassium	7.203.600	6.934.900	1.225 000
Chromates de plomb	13.900	15.400	14.000
Chromates de potasse et de soude	1.365.300	1.335.400	908 000
Éther acétique et sulfurique	166.400	2.200	249.000
Chloroforme	1.100	1.800	—
Collodion	4.100	4.000	6.000

EXPORTATION DES PRODUITS CHIMIQUES FRANÇAIS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations. —	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. Francs.
Brome	200	—	1.000
Bromures	6.200	7.300	4.000
Iode brut ou raffiné	6.700	7.400	21.000
Iodures et iodoforme	15.700	14.100	155.000
Phosphore blanc	21.500	60.800	46.000
Phosphore rouge	32 400	19.100	206.000
Acides acétique	310.400	342.400	43.000
Acides arsénieux	37.300	8 700	5.000
Acides borique	280.400	206.100	137.000
Acides chlorhydrique	1.008.900	894.100	50.000
Acides citrique liquide (jus de citron naturel ou concentré)	109.700	79.300	54.000
Acides citrique cristallisé	59.000	59.100	149.000
Acides gallique cristallisé	—	—	—
Acides nitrique	662.300	585 400	130 000
Acides oléique	2.485.600	2.240 000	480.000
Acides oxalique	3.600	3.300	1 000
Acides stéarique	1.417.800	1.852.900	461.000
Acides sulfurique	2.632.700	1.760.000	131.000
Acides tannique ou tannin	92 400	198.600	10.000
Acides tartrique	320.100	256.300	628.000
Extraits de châtaignier ou autres sucs tannins extraits des végétaux	23.844.400	16.083.000	4.004.000
Oxydes de cobalt safre, smalt et azur	23 000	10.300	61.000
Oxydes de cobalt pur	1.900	2.100	34.000
Oxydes de cuivre	27 400	53.700	41.000
Oxydes de fer	45.100	64.300	6.000
Oxydes de plomb	1.154.700	979.300	127.000
Oxydes de zinc	1.483.600	1.218.900	675.000
Bioxyde de baryum	3.000	10.200	3.000
Ammoniaque (alcali volatil)	56.800	66 500	9.000
Magnésie calcinée	16.500	14.300	21.000
Potasse et Carbonate de potasse Angleterre	1.479.700	1.676.800	
Potasse et Carbonate de potasse Belgique	3.162.400	4 418.400	
Potasse et Carbonate de potasse Autres pays	184.100	261.300	
Totaux	4.826.200	6.356.500	1.730.000
Cendres végétales vives ou lessivées	21.300	7.100	1.000
Salin de betterave	505.000	605.100	61.000
Soude caustique	5.594.100	4.699.100	1.302.000
Soude naturelle ou artificielle (carbonate de soude) brute	4 330.900	2.927.700	259.000
Soude naturelle ou artificielle raffinée Sel de soude	22.153.000	12.746.900	1.928.000
Soude naturelle ou artificielle raffinée Cristaux de soude	931.500	1.499.600	56.000
Natron	39.200	32.100	1.000
Bicarbonate de soude	175.700	138.400	35.000
Sels de soude non dénommés	498.400	683.900	42.000
Sel marin, sel de saline et sel gemme bruts ou raffinés autres que blancs	91.716.800	64.999.200	1.376.000
Sel marin, sel de saline et sel gemme raffinés blancs	16.782.400	10.508.500	419.000
Sels ammoniacaux bruts	786.500	1.544.600	209.000
Sels ammoniacaux raffinés	323.500	222.100	283.000
Sels de cobalt	300	500	5.000
Sels d'argent	1.600	2.000	64.000
Sels d'étain	5.100	8.600	9.000
Sels de plomb, pr. chim. et coul. à base de plomb non dénom.	111.800	216.800	10.000
Acétates de cuivre brut	334.600	205.100	345.000
Acétates de cuivre raffiné, en poudre	53.800	77.500	73.000
Acétates de cuivre cristallisé	85.400	85.200	154.000
Acétates de fer (Voir Pyrolignites.)			
Acétates de plomb	81.600	214.800	1.000
Acétates de soude	47.500	226.300	13.000
Alcool méthylique	102.400	79.400	75.000
Alumine anhydre	—	—	—
Alun d'ammon. ou de potasse	159.600	115.600	71.000

Importation (Suite).

Marchandises et provenances. —	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
Glycérine	260.000	203.200	24.000
Nitrates de potasse	765.600	1.039.700	390.000
Nitrates de soude, Chili	150 221.500	120.543 500	
Nitrates de soude, Autres pays	59.333	65 400	
Totaux	156.154.800	120.608.900	35.908.000
Oxalate de potasse	57 900	62.000	56.000
Silicate de soude ou de potasse	64.100	47.800	5.000
Sulfates d'alumine	892.400	1.106.500	79.000
Sulfates de cuivre	21.092.900	17.363.300	9.148.000
Sulfates de fer	32.200	6.900	1.000
Sulfates de magnésie calciné	826.800	1.166.700	53.000
Sulfates de potasse	2.318.000	704.600	510.000
Sulfates de soude	1.744.500	1.455.700	26.000
Sulfate et autres sels de quinine	200	300	—
Sulfite et bisulfite de soude	70.700	132.500	6.000
Hyposulfite de soude	35.400	35.400	6 000
Sulfure d'arsenic	107.400	65.900	22.000
Sulfure de mercure en pierres	—	—	—
Sulfure de mercure pulvérisé	10.400	13 300	66.000
Tartrates de potasse, Lie de vin	6.051.900	3.324.500	1.331.000
Tartrates de potasse, Tartre brut	1.829 600	957.500	2.520 000
Tartrates de potasse, Cristaux de tartre	24.000	56.800	35.000
Tartrates de potasse, Crème de tartre	35.300	5.100	57.000
Prussiates de potasse et de soude	35.300	64.700	35.000
Superphosphates de chaux	41.199.600	32.231.000	1.966.000
Engrais chimiques	42.591.400	25.832.100	2 551.000
Produits dérivés du goudron de houille, Produits obtenus directement par la distillation du goudron de houille	16.018.800	12.679.900	1.595.000
Produits dérivés du goudron de houille, Produits dérivés des produits de la distillation de la houille	1.161.400	1.199.300	3.672.000
Celluloïd brut en masse, en plaques ou en feuilles	51.400	62.200	278.000
Produits chimiques non dénommés, à base d'alcool	122.200	64.400	701 000 292 000
Produits chimiques non dénommés, autres	8.002.300	5.790.500	178.000 3.317.000

IMPORTATION DES TEINTURES PRÉPARÉES
ET DES COULEURS EN FRANCE
(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances —	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
Cochenille	144.800	179.800	398.000
Kermès animal	—	—	—
Indigo. Indes anglaises	92.700	302.500	
Indigo. Autres pays	237.100	273.700	
Totaux	329.800	576.200	2.630.000
Indigo-Pastel, indigue, inde-plate et boules de bleu	1.100	—	1.000
Cachou en masse	1.458.600	1.619.800	688.000
Rocou préparé	102.100	33.700	73.000
Orseille préparée, humide en pâte	—	300	—
Orseille préparée, sèche (Cudbéard ou extraits)	5.000	4.800	8.000
Extraits de bois de teintures et d'autres espèces tinctoriales, Garancine	6.400	—	6.000
Extraits …, Autres, Noirs	175.800	107.400	186 000
Extraits …, Autres, Rouges	19.300	28.200	20.000
Teintures dérivées du goudron de houille, Acide picrique	2.000	100	5.000
Teintures dérivées du goudron de houille, Alizarine artificielle	76.100	79.800	299 000
Teintures dérivées du goudron de houille, Autres	788.400	813.100	2.875.000
Outremer	70.300	61.700	72.000
Bleu de Prusse	38.600	45.800	92.00 0

Exportation (Suite).

Marchandises et destinations —	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
Alunite calcinée ou moulue	900	—	—
Borax. brut	273.800	253.600	52.000
Borax. mi-raffiné ou raffiné	578 700	204 500	178.000
Borate de chaux	55.600	10 100	8.000
Carbonates de magnésie	2.600	10.100	1.000
Carbonates de plomb	1.290.400	1.181.700	74.000
Chlorates de potasse	2.146.400	2 363.300	166.000
Chlorates de soude, de baryte et autres	711.300	470.500	504.000
Permanganate de potasse	1.400	5 700	1.000
Chlorures de chaux	5.163.100	9.569.700	710 000
Chlorures de magnésium	37.000	35.100	—
Chlorures de potassium	419.500	489.700	67.000
Chromates de plomb	300	900	—
Chromates de potasse et de soude	20.900	24.300	7 000
Éther acétique et sulfurique	37.800	19.700	55.000
Chloroforme	3.600	5.600	5.000
Collodion	1.300	2 100	2.000
Glycérine	4.484.600	4.115 600	4.342.000
Kermès minéral	121.300	106 500	197.000
Nitrates de potasse	391.500	559.600	200 000
Nitrates de soude	4.046.900	3.510.100	923 000
Oxalate de potasse	1.600	1 100	2.000
Pyrolignites de fer	233 500	158.900	11.000
Pyrolignites de plomb	89.600	231.500	—
Pyrolignites de chaux	—	16.700	—
Silicates de soude ou de potasse	208.300	200.800	20.000
Sulfates d'alumine	17.800	5.300	2.000
Sulfates de cuivre	2.340.500	1.985.700	815 000
Sulfates de fer	1.726.200	779.300	69.000
Sulfates de magnésie calcinée	334.000	391.100	19.000
Sulfates de potasse	437 800	294.400	96.000
Sulfates de soude	9.695.300	12.014.800	430.000
Sulfates de zinc	2.800	6.800	—
Sulfate et autres sels de quinine	33.900	47.300	1.712.000
Hyposulfite de soude	21.500	19.400	2.000
Sulfure de mercure pulvérisé	700	17 600	4 000
Tartrates de soude, Lie de vin	346.300	710.300	76.000
Tartrates de soude, Tartre brut	2.230.800	2.526.700	2.867.000
Tartrates de soude, Cristaux de tartre	400	10.000	1.000
Tartrates de soude, Crème de tartre, Angleterre	1.405 700	986.600	
Tartrates de soude, Crème de tartre, Autres pays	985.400	773.200	
Totaux	2.391.100	1.759.800	3 874.000
Tartrates de soude, Autres	2.700	1.200	6.000
Prussiates de potasse et de soude	244.500	311 600	317.000
Superphosphate de chaux	64.603.500	41.072.300	3.764.000
Engrais chimiques	75.465.400	53.652.500	4.523.000
Produits chimiques dérivés du goudron de houille, Produits obtenus directement par la distillation du goudron de houille	1.890.400	1.371.600	218.000
Produits chimiques dérivés du goudron de houille, Produits dérivés des produits de la distillation de la houille	168 300	187.300	368.000
Celluloïd brut	135.300	98.700	972.000
Produits chimiques non dénommés, à base d'alcool	14.800	19.300	130.000
Produits chimiques non dénommés, autres	5.691.000	6.599.000	3.167.000

EXPORTATION DES TEINTURES PRÉPARÉES
ET DES COULEURS FRANÇAISES
(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations —	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
Cochenille	99.500	127.300	273.000
Kermès animal	500	—	1.000
Indigo	170.700	209.600	1.021.000

Importation (Suite).

Marchandises et provenances	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
Carmins communs	800	800	4 000
Carmins fins	100	100	3.000
Vernis à l'alcool	17.000	11.300	26.000
Vernis à l'essence, à l'huile ou à l'essence et à l'huile mélangées	616.600	640.600	845.000
Encre à dessiner en tablettes	3.100	1.400	31.000
Encre à écrire ou à imprimer	77.500	62.700	91.000
Noir d'imprimeur en taille-douce	4.100	3.800	7.000
Noir d'Espagne et de fumée	638.600	654.100	299.000
Noir minéral naturel	162.000	138.900	23.000
Crayons simples en pierres	37.200	44.700	33.000
Crayons composés à gaine de bois	58.600	51.100	133.000
Mines pour crayons (noires et de couleur)	500	400	1.000
Charbons préparés pour éclairage électrique	47.000	47.300	84.000
Ocres broyées ou autrement préparées	284.800	176.200	16.000
Terres de Cologne, de Cassel, d'Italie, de Sienne et d'Ombre	129.500	91.500	23.000
Verts de Schweinfurt et verts métis, cendres bleues ou vertes	12.400	17.500	10.000
Verts de montagne, de Brunswick, et autres verts résultant du mélange du chromate de plomb et du bleu de Prusse	48.300	41.500	15.000
Talc pulvérisé	1.057.400	2.008.300	49.000
Couleurs broyées à l'huile	202.600	210.000	18.000
Couleurs en pâte, préparées à l'eau pour papiers peints	38.400	54.600	15.000
Bronze en poudre ou en paillettes, brocart et produits assimilés au brocart	43.900	40.900	189 000
Couleurs non dénommées. Fr.	1.576.800	1.609.200	644.000

IMPORTATION DES TEINTURES ET TANNINS EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
Garance en racine, moulue ou en paille	110.000	114.500	50.000
Curcuma en racine	155.500	61.800	66.000
Curcuma en poudre	4.300	2.300	2.000
Quercitron	352.800	386.000	39.000
Lichens tinctoriaux	125.900	236.500	44.000
Écorces à tan, moulues ou non. Belgique	538.000	500.500	
Algérie	1.745.300	1.475.500	
Autres pays	215.400	338.200	
Totaux	2.498.700	2.514.200	317.000
Sumac, Fustet et épine-vinette. Écorces, feuilles et brindilles. Italie	2.148.100	2.724.500	
Autres pays	282.800	577.000	
Totaux	2.430.900	3.301.500	535.000
moulus. Italie	1.690.700	1.547.400	
Autres pays	727.700	195.900	
Totaux	2.418.400	1.743.300	577.000
Noix de galle et avelanèdes entières concassées ou moulues. Turquie	1.199.900	1.150.400	
Autres pays	921.200	2.538.700	
Totaux	2.121.100	3.689.100	2.697.000

Exportation (Suite).

Marchandises et destinations	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
Indigo-Pastel, indigue, inde plate et boules de bleu	18.400	34.600	10.000
Cachou en masse	389 500	211 400	25 000
Rocou préparé	31.600	39.600	23 000
Orseille préparée humide en pâte	16.500	18.800	8.000
Orseille préparée sèche (cudbéard ou extrait)	4.700	5.700	7 000
Extraits de bois de teinture et d'autres espèces tinctoriales. Garancine	14.960	20.600	14.700
Autres. Allemagne	2.964.800	3.331.200	
Belgique	1.105.800	1.210.000	
Angleterre	1.158 700	721 500	
États-Unis	205.600	198.900	
Autres pays	2.542.400	2.483.200	
Totaux	7.977.300	7.944.800	6.016.000
Teintures dérivées du goudron de houille. Acide picrique	800	1.900	1.000
Alizarine artificielle	1.300	3.000	—
Autres	457.500	435.800	425.000
Outremer	776.000	599.900	833.000
Bleu de Prusse	36.700	23.300	74.000
Carmins communs	1.200	4.900	5.000
Carmins fins	3 200	3.700	77 000
Vernis à l'alcool	81.000	74.900	182.000
Vernis à l'essence, à l'huile ou à l'essence et à l'huile mélangées	755 200	784.800	656.000
Encre à écrire ou à imprimer	760.800	855.400	1.166.000
Noir d'ivoire	500	100	—
Noir d'imprimeur en taille-douce	300	—	—
Noir de fumée	139.300	287.300	64.000
Noir minéral	17.100	31.600	2.000
Crayons composés à gaine de bois	31.600	23.600	48.000
Charbons préparés pour l'éclairage électrique	436.700	260.500	777.000
Ocres broyés ou autrement préparés	11.512.900	11.786.700	689.000
Verts de Schweinfurt et vert métis, cendres bleues ou vertes	31.100	17.500	29.000
Verts de montagne, de Brunswick et similaires	23.800	11.200	8.000
Talc pulvérisé	1.954.700	1.849.200	113.000
Couleurs fines pour tableaux	1.700	2.000	11.000
Couleurs broyées à l'huile	1.560.200	1.588.300	600.000
Couleurs en pâtes, préparées à l'eau, pour papiers peints	156.600	119.400	95.000
Couleurs bronze en poudre ou en paillettes, brocart ou produits assimilés au brocart	3.400	2.100	12.000
Couleurs non dénommées	333.700	234.400	322.000

EXPORTATION FRANÇAISE DES TEINTURES ET TANNINS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
Garance en racine moulues ou en paille	12.400	15.800	7.000
Curcuma en racine	37.500	43 300	15.000
Curcuma en poudre	4.000	5.100	2.000
Quercitron	3.000	8.000	—
Lichens tinctoriaux	31.100	13.400	11.000
Écorces à tan, moulues ou non. Belgique	4.759.300	2.946.400	
Allemagne	9.518.000	11.064.300	
Suisse	2.230.100	3.072.600	
Autres pays	1.504.700	1.200.400	
Totaux	18.012.100	18.283.700	2.009.000

Importation (Suite).

Marchandises et provenances —	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
Libidibi et autres gousses tinctoriales	255.600	188.400	7.000
Safran. Espagne	32.800	39.800	
Safran. Autres pays	2.000	200	
Totaux	34.800	40.000	1.530.000
Autres teintures et tannins	595.100	497.700	47.000

IMPORTATION DES HUILES, GOMMES

RÉSINES ET ESPÈCES MÉDICINALES EN FRANCE

(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances —	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
Huiles fixes pures d'olive. Espagne	12.463.400	11.345.400	
Italie	3.682.600	5.975.600	
Algérie	1.028.000	4.395.400	
Tunisie	4.461.200	3.523.700	
Autres pays	727.500	279.000	
Totaux	22.362.700	25.519.100	10.157.000
de palme. Côte oc. d'Af	6.967.300	7.165.600	
Poss. angl. d'Af. (Partie occid.)	2.501.700	6.524.300	
Autres pays	2.789.100	1.674.500	
Totaux	12.258.100	15.364.400	5.365.000
de coco, de touloucouna, d'illipé et de palmiste	2.700.400	3.187.900	780.000
de ricin et de pulghère	26.300	5.000	2.000
de lin	784.900	629.600	197.000
de ravison	3.900	2.300	2.000
de coton	17.159.700	18.464.200	7.683.000
de sésame	19.900	20.500	5.000
d'arachides	12.900	78.200	2.000
de colza	224.700	144.500	9.000
de moutarde	—	—	—
d'œillette	140	—	—
de pavot	130	430	—
de navette	740	1.300	5.000
autres	114 300	196.000	4.000
Huiles fixes aromatisées	170	300	10.000
Huiles volatiles et essences de rose	398.000	168.100	2.454.000
de géranium rosat	15.500	23.300	523.000
toutes autres	203.700	225.900	5.996.000
Cire végétale de carnauba. de de myrica et autres	182.500	367.600	158.000
Gommes pures d'Europe	26.000	14.500	18.000
exotiques	365.400	4.721.800	5.154.000
Gemmes et résines brutes, colophanes, brais, poix, pains de de résine et autres produits résineux indigènes	359.700	324.100	21.000
Goudron végétal	429.200	195.000	246.000
Huile de résine	144.000	89.000	2.000
Résines et autres produits résineux exotiques autres que de pin et de sapin. Scammonée	600	2.100	22.000
Autres	1.471.300	1 200.300	3.064.000
Essences de térébenthine	400.200	451.500	20.000
Baumes. Benjoin	146.100	108.000	123.000
de copahu	3.600	6.800	14.000
autres	103.500	509.000	186.000
Sucs d'espèces particulières. Camphre brut	342.300	437.600	1.206 000
Camphre raffiné	100.800	72.600	410.000
Caoutchouc et gutta-percha bruts, ou refondus en masse	3.784.800	4.070.600	26.651.000

Exportation (Suite).

Marchandises et provenances —	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
Sumac, fustet et épine vinette. Écorces, feuilles et brindilles	22.500	89.300	3.000
moulus	50.600	20.200	3.000
Noix de galle et avelanèdes entières concassées ou moulues	294.400	135.700	137.000
Libidibi et autres gousses tinctoriales	375.700	257.400	31.000
Safran	26.600	35.600	1.183 000
Autres teintures et tannins	345.600	458.500	6.000

EXPORTATION FRANÇAISE DES HUILES

GOMMES, RÉSINES, ESPÈCES MÉDICINALES

(COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations —	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
Huiles fixes d'olive	8.639.600	8.902.000	2.182.000
de palme	564.900	490.100	99.000
de coco, de touloucouna d'illipé et de palmiste	5.228.200	4.116.100	2.542.000
de ricin et de pulghère	3.051.000	3.656.700	1.944.000
de lin	1.865.000	2 293.300	861.000
de ravison	—	—	—
de coton	2.650.800	3.246.200	418.000
de sésame	7.453.600	6 551.000	4 443 000
d'arachides	3.786.400	3.104.600	2 245.000
de colza	1.422.300	1.367.500	581.000
d'œillette	683.600	699.700	480.000
de pavot	117.800	210.400	76.000
autres	876.600	1.122.700	404.000
Huiles fixes aromatisées	11.800	4.100	123.000
Huiles volatiles ou essences de rose	140.900	100.000	336.000
de géranium-rosat	9.900	5.700	158.000
autres	293.700	322.900	6.742.000
Cire végétale de carnauba, de myrica et autres	30.900	101.400	13.000
Gommes pures d'Europe	24 800	57.900	17.000
exotiques Angleterre	428.400	651.200	
Autres pays	1.004.000	953.700	
Totaux	1.432.400	1.604.900	1.839.000
Gemmes et résines brutes, colophanes, poix, pains de résine, et autres produits résineux indigènes	8.199.100	13.948.700	1.113.000
Goudrons	909.400	576.500	117.000
Huile de résine	50.200	168.400	8.000
Résines et autres produits résineux exotiques autres que de pin et de sapin. Scammonée	—	100	—
autres	419.700	405.000	662.000
Essence de térébenthine	3.534.700	2.356.700	2.563.000
Baumes Benjoin	54.500	69.000	59.000
de copahu	1.900	1.200	5.000
autres	50.500	28.900	12.000

Importation (Suite).

Marchandises et provenances		1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
Sucs d'espèces particulières.	Glu	300	4.000	—
	Manne	21.100	19.900	45.000
	Aloès	32.900	33 200	11.000
	Opium	67.700	17.500	73.000
	Jus de réglisse	638.300	699.800	344.000
	Sarcocolle, kino et autres sucs végétaux desséchés	1.100	1.200	—
Racines	Guimauve et althéa	700	900	1.000
	Réglisse	745.000	1.032.400	251.000
	autres	831.100	741.000	2.479.000
Herbes, fleurs et feuilles		592.900	494.800	124.100
Écorces	de citron, d'orange et de leurs variétés	62.600	104.100	53.000
	de quinquina	579.100	612.000	1.074.000
	autres	10.200	24.700	11.000
Lichens autres que ceux qui sont propres à la teinture		45.700	33.400	35.000
Fruits	Baies d'airelles et de sureau	4.700	600	1.000
	Casse et tamarins	90.800	103.600	21.000
	autres	397.400	456.800	941.000

Exportation (Suite).

Marchandises et destinations		1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
Sucs d'espèces particulières.	Camphre brut	13.000	59.800	1.000
	Camphre raffiné	14.600	17.300	37.000
	Caoutchouc et gutta-percha	2.095.400	1.982.400	12.716.000
	Glu	24.400	4.300	31.000
	Manne	7.700	10.000	3.000
	Aloès	11.900	13.600	1.000
	Opium	64.400	13.300	2.000
	Jus de réglisse	527.600	673.100	242.000
Racines	Guimauve et althæa	7.000	5.500	5.000
	Réglisse	376.800	465.600	104.000
	autres	659.900	580.900	1.892 000
Herbes, feuilles et fleurs		693.200	503.600	1.518.000
Écorces	de citron, d'oranges et leurs variétés	51.600	62.600	31.000
	de quinquina	39.500	48.300	61.000
	autres	42.900	7.700	42.000
Lichens		60.500	73.000	45.000
Fruits	Baies de sureau, de myrtille et d'airelle	6.100	25.400	1.000
	Casse et tamarin	62.100	112.900	11.000
	autres	344.800	295.000	789.000

IMPORTATION DES MINERAIS

MÉTAUX RARES, HOUILLES, BITUMES, PÉTROLES, ETC. EN FRANCE (COMMERCE SPECIAL)

Marchandises et provenances		1903.	1902.	1903. francs.
Pyrites (sulfures de fer) Qm.		886.112	935.427	2.127.000
Soufre	non épuré (minerai compris). Qm.	618.262	449.524	6.492.000
	épuré, en canons »	2.021	541	13.000
	sublimé »	1.853	1.985	10.000
Houille crue. Quint. mét.	Angleterre »	35.014.900	36.554.800	
	Belgique »	18.318.000	18.179.700	
	Allemagne »	5.140.600	4.165.400	
	Etats-Unis »	35.600	639.900 (Etats-Unis et Autres pays)	
	Autres pays »	1.952.700		
Totaux Qm.		60.461.800	59.539.800	109.964.000
Houille carbonisée (coke)	Belgique »	2.457.100	2.688.500	
	Allemagne »	4.578.200	2.656.900	
	Autres pays »	142.100	194.800	
Totaux Qm.		7.177.400	5.540.200	16.475.000
Houille agglomérée.	Angleterre »	449.600	542.900	
	Belgique »	2.157.800	1.690.900	
	Allemagne »	121 000	54.800	
	Autres pays »	259.000	200	
Totaux Qm.		2.987.400	2.288.800	6.564.000
Graphite et plombagine »		14.722	14.789	357.000
Goudron et brai provenant de la distillation de la houille. Qm.		927.314	978.269	6.210.000
Bitumes »		167.307	148.160	992.000
Cire minérale ou ozokérite.	brute »	456	243	36.000
	raffinée »	2.210	2.221	312.000
Jais »		18	33	13 000
Succin »		69	10	345.000
Huiles brutes de pétrole et de schiste. Quantit. imposées au poids	Russie »	38	27	
	États-Unis »	212.847	390.779	
	Autres pays »	4	178	
	Totaux	212.889	390.984	3.419.000
Quantit. imposées au volume.	Russie Hect.	745.500	421.400	
	» Qm.	622.493	351.869	
	États-Unis »	1.121.600	1.081.200	
	» Qm.	897.280	864.900	
	Autres pays »	57.800	700	
	» Qm.	46.240	560	
Totaux	Hect.	1.924 900	1.503.300	15.675.000
	Qm.	1.566.013	1.217.329	

EXPORTATION FRANÇAISE DES MINERAIS

MÉTAUX RARES HOUILLES, BITUMES, PÉTROLES, ETC. (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations		1903.	1902.	1903. francs.
Pyrites (sulfure de fer). Qm.		395.012	304.830	948.000
Soufre	non épuré, minerai compris. Qm.	197.774	168.779	2.077.000
	épuré, en canons ou autrement. Qm.	22.808	15.174	325.000
	sublimé, fleur de soufre Qm.	71.167	49.065	1.139.000
Houille crue	Belgique Qm.	2.824.200	2.418.900	
	Italie »	92.900	74.400	
	Suisse »	955.700	1.149.400	
	Algérie »	9.300	2.800	
	Autres pays »	925.900	907.800	
	Provisions de bord, Navires franç. »	4.069.000	4.282.000	
	Provisions de bord, Navires étrang. »	1.637.300	1.356.100	
Totaux		10.514.300	10.191.400	9.071.000
Houille carbonisée (coke)	Belgique	112.900	99.400	
	Suisse	201.100	90.500	
	Autres pays	154.400	139.200	
Totaux		468.400	329.100	1.007.000
Houille agglomérée	Belgique	6.900	2.000	
	Suisse	6.500	45.800	
	Italie	—	—	
	Autres pays	144.600	206.900	
	Provisions de bord, Navires franç.	801.400	791.100	
	Provisions de bord, Navires étrang.	7.400	11.200	
Totaux		966.800	1.057.000	850.000
Houille (Cendres de)		38.400	29.800	19.000
Graphite ou plombagine »		2.872	1.848	43.000
Goudron minéral et brai provenant de la distillation de la houille Qm.		84.164	116.972	561 000
Bitumes »		151.694	153.759	896.000

Importation (Suite).

Marchandises et provenances		1903.	1902.	1903. francs.
Huile raffinées et essences de pétrole et de schiste	Quantités imposées au poids . . . Qm.	167	13	—
	Quantit. imposées au volume. Russie. Hect.	128.100	56.500	
	États-Unis	138.100	213.700	
	Autres pays.	42.300	5.600	
	Totaux	309.400	275.800	3.534.000
Huiles lourdes et résidus de pétrole.	Russie. Qm	230.153	247.436	
	États-Unis	148.430	143.595	
	Aut. pays.	22.553	23.251	
	Totaux	401.136	414.282	4.179 000
Paraffine		4.336	5.367	244.000
Vaseline		146	414	5.000
Or et platine	Minerai . . . . kilogs	2.200	4.600	65.000
	battus en feuilles . . .	96	204	282.000
	tirés ou laminés . . .	153	222	459.000
	filé	354	209	177.000
Platine brut en masse, lingots, barres, poudres, bijoux cassés, etc.		937	984	2.952 000
Argent	Minerai.	38.900	39.600	9.000
	battu, tiré, laminé ou filé	2.132	3.805	109.000
Cendres d'orfèvres . . . . Qm		2.906	3.431	377 000
Aluminium		77	53	24.000
Fer minerai.		9.015.897	7.803 924	12.622 000
Cuivre minerai		229.813	86.453	21.977.000
Plomb minerai.		96 430	63.595	1.332.000
Etain minerai		9.020	2 888	810.000
Zinc minerai		241.134	253 760	4.454.000
Nickel minerai		35.962	204.151	441.000
Mercure natif		1.220	1.210	757.000
Antimoine minerai		8 943	1.632	76.000
Manganèse minerai		598.074	325.153	7.177.000
Cobalt minerai		14.532	53	5 704.000
Minerais non dénommés . . .		63.170	25.503	758.000

IMPORTATION DES SUCRES BRUTS

RAFFINÉS ET DES MÉLASSES EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances			1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
Sucres bruts.	des colonies françaises	Guadeloupe.	16.759.000	14.526.000	
		Martinique	9.298.000	16 947.000	
		Réunion. . .	18.060.000	23.873.000	
		Mayotte. . .	1.017.000	1.558.000	
		Nossi-Bé . .	—	—	
		Autres poss.	222.000	139.000	
	Totaux		45.356 000	57.043.000	8.026.000
	Etrangers, de canne . .		239.000	31.000	66.000
	Étrangers de betterave. .		—	61.000	—
Vergeoises			13.000	10.000	—
Sucres raffinés.	candis . . .		75.000	41.000	4.000
	autres . . .		202.000	153.000	3.000
Mélasses	pour la distillation.		2.561.900	1.118.100	—
	autres		210.600	177.700	2.000

IMPORTATION DES ENGRAIS,

DES OS CALCINÉS A BLANC ET DU NOIR ANIMAL EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances			1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
Engrais organiques	Guano.	Pérou. . .	2.788.500	1.291.200	
		Autres pays.	1.515.700	189.500	
	Totaux		4.304.200	1.480.700	861.000
	autres (non compris les superphosphates de chaux)		20.096.700	23.064.500	1.713.000

Exportation (Suite)

Marchandises et destinations		1903. quintaux	1902. quintaux	1903. francs.
Huiles de pétrole et de schiste	brutes.	173	571	1.000
	raffinées et essences . . . Hect.	63.100	41.500	528.000
Huiles lourdes et résidus de pétrole . . . . Qm.		92.693	93.895	170.000
Paraffine		3.714	2.297	200.000
Vaseline		402	296	19.000
Or et platine.	battus en feuilles. kilogs	89	282	262.000
	tirée ou laminés . »	83	96	249.000
	filés . . . . »	61	58	31.000
Platine brut, en masse, lingots, etc. . . . . kilogs		40	278	126.000
Argent battu, tiré, laminé ou filé . . . . kilogs		15.025	10.941	1.397.000
Cendres d'orfèvre . . . . Qm		2.116	1.595	219.000
Aluminium		2.671	3.004	892.000
Fer minerai		3.404.398	1.459.737	3.064 000
Cuivre minerai		75.855	96.094	6.067.000
Plomb minerai		8.634	13.349	101.000
Étain minerai		4.610	790	396.000
Zinc minerai		285.300	197.064	5.266.000
Nickel minerai		18	104	—
Mercure natif		45	156	17.000
Antimoine minerai		2.524	4.589	13.000
Manganèse minerai		1.762	13.358	21.000
Cobalt minerai		623	393	140.000
Minerais non dénommés . . .		248	1.043	3.000

EXPORTATION FRANÇAISE DES SUCRES

BRUTS ET RAFFINÉS (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations			1903. kilog.	1902. kileg.	1903. francs.
Sucres bruts.	des colonies françaises		6.414.000	16.055.000	1.277.000
	de l'étranger		37.000	67.000	—
	indigènes	Angleterre .	22.830.000	126.053.000	
		Autres pays.	11.372 000	31.055.000	
	Totaux.		34.202.000	157.108.000	5.814.000
Sucres raffinés.	candi.		254.000	143.000	59.000
	en pains ou agglomérés.	Angleterre.	19.088.000	28.628.000	
		Belgique . .	71.000	115 000	
		Italie	79 000	105.000	
		Suisse . . .	7.412.000	7.157.000	
		Turquie . .	3.872.000	6.773.000	
		Maroc . . .	10.314.000	9.421.000	
		Autres pays d'Asie . . .	3.823.000	3.767.000	
		Uruguay . .	758.000	1.893.000	
		Rép. Argent.	475.000	97.000	
		Zone franche	2.176.000	2.424.000	
		Algérie. . .	7.813.000	7.511.000	
		Tunisie. . .	2.581.000	2.698.000	
		Autres pays	4.119.000	3.788.000	
	Totaux.		62.581.000	73.777.000	14.967.000
	raffiné imparfaitem. .		1.854.000	7.294 000	408.000
	vergeoises		4.391.000	4.639.000	875.000

EXPORTATION FRANÇAISE

DES ENGRAIS,

DES TOURTEAUX, DES OS CALCINÉS A BLANC ET DU NOIR ANIMAL (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations		1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
Engrais. organiques	Guano	192.300	214.200	38.000
	Superphosphates et produits similaires (*V. Produits chimiques.*)			
	Autres, y compris les résidus de noir animal . . .	16.383.800	14.358.100	1.612.000

Importation (Suite)

Marchandises et provenances	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
Os calcinés à blanc	1.894.100	2.065.900	227.000
Noir d'os (noir animal)	721.200	761.800	159.000
Oreillons	3.919.100	3.759.000	469.000
Produits et dépouilles d'animaux non dénommés	3.274.800	3.426.200	2.778.000

Exportation (Suite)

Marchandises et destinations	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
Os calcinés à blanc	17.200	14.700	2.000
Noir d'os (noir animal)	645.800	1.172.100	142.000
Oreillons	1.521.300	1.027.100	180.000
Autres produits et dépouilles d'animaux	216.500	126.500	178.000

IMPORTATION DES SUBSTANCES

PROPRES A LA MÉDECINE ET A LA PARFUMERIE EN FRANCE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et provenances	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
Éponges brutes	319.000	319 000	4.553.000
Éponges préparées	5.200	6.200	229.000
Musc (pur, vésicules pleines ou vides et queues de rats musqués)	1.063	621	1.633.000
Cantharides desséchées, civette, castoréum et ambre gris	11.000	6 500	308.000
Autres substances	21 900	39.100	52.000

EXPORTATION FRANÇAISE

DES SUBSTANCES

PROPRES A LA MÉDECINE ET A LA PARFUMERIE (COMMERCE SPÉCIAL)

Marchandises et destinations	1903. kilog.	1902. kilog.	1903. francs.
Éponges brutes	141.300	184.900	272 000
Éponges préparées	11.900	14.400	844.000
Musc	228	144	172.000
Cantharides desséchées, civette, castoréum, ambre gris	200	500	6.000
Autres substances	22 800	41.200	54.000

BIBLIOGRAPHIE

Journal de Chimie physique, t. I, n° 1. — *Electrochimie, Thermochimie, Radiochimie, Mécanique chimique, Stœchiométrie*, publié par M. Philippe A. Guye, professeur de chimie à l'Université de Genève. Ce journal paraît en 8 ou 10 fascicules formant un volume de 600 à 700 pages. Prix de l'abonnement par volume : 25 francs, 4, rue du Vieux-Collège, Genève.

Le but de l'auteur a été de centraliser les mémoires de chimie physique écrits en langue française soit en les publiant in-extenso soit en les analysant d'une façon détaillée.

Aujourd'hui les *Annales de Chimie et de Physique* sont arrivées sous la direction de MM. Berthelot et Moissan à un état de décrépitude tel, que l'on n'est plus en présence que d'un recueil de thèses de doctorat d'auteurs fraîchement sortis de la Sorbonne.

C'est plus commode pour ceux qui publient le recueil. Mais les lecteurs n'y trouvent pas leur compte. Aussi, seront-ils charmés de voir paraître un journal français appelé à remplacer les *Annales de Chimie et de Physique*, et comme les anciennes *Annales*, les tenant au courant de ce qui paraît en chimie physique. Le premier numéro contient une étude thermique de quelques alliages de cuivre et d'aluminium par MM. Louguinine et A. Schukareff ; un article de M. P. Duhem sur « les points d'eutexie et de transition pour les mélanges binaires qui peuvent donner des cristaux mixtes », une conférence de M. J.-H. Van't Hoff sur « la règle des phases ».

La deuxième partie contient une analyse dés périodiques et la troisième partie des brevets restreints aux procédés et appareils électrochimiques.

On voit que ce numéro est plus intéressant que celui d'août des *Annales de Chimie et de Physique* dont les articles se succèdent dans l'ordre suivant :

1[er] *Article.*— Sur les impuretés de l'oxygène comprimé etc., par M. Berthelot, où l'auteur éprouve le besoin de figurer une grille à combustion (ça tient de la place).

2[e] *Article.*— Sur la transformation du diamant en carbone noir (charbon) pendant son oxydation. . . . par M. Berthelot. Le titre est presqu'aussi long que l'article qui tiendrait en une page du *Moniteur*.

3[e] *Article.* — Recherches sur les alcaloïdes des quinquinas ; par MM. Berthelot et Gaudechon.

Il se trouve que le 2[e] article était l'avant-propos du 3[e] article. Le nom de M. Gaudechon qui figurait en tête de l'article, au bas d'une page, a disparu complètement dès la deuxième page. De la page 444 à la page 480, on lit au verso et au recto :

Berthelot. — *Alcaloïdes des quinquinas.*
Berthelot. — *Alcaloïdes des quinquinas.*
Berthelot. — *Alcaloïdes des quinquinas.*

. . . .

Le nom du collaborateur qui a *tout fait* a disparu du verso. On retrouve là le Berthelot tel que Naudin nous l'a montré dans son historique de la fixation de l'azote.

Le Propriétaire-Gérant : D[r] G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

(*Mercure Scientifique*, p. 9)

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE

OCTOBRE 1903

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE SEPTEMBRE 1903

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO D'OCTOBRE 1903

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

MANUFACTURE DE CAOUTCHOUC
Michelin et Cie
Barbier & Daubrée 1832 - J.G. Bideau & Cie 1867
CLERMONT-FERRAND
Caoutchouc durci
Courroies de Transmission
NOTRE MAISON FABRIQUE SPÉCIALEMENT DEPUIS 1832
des Caoutchoucs de Première Qualité pour l'Industrie

LES CHAMPS DE PÉTROLE
DE WYOMING

Par **Wilbur C. Knight.**

(*The Engineering and Mining journal*, mai 1902.)

Histoire. — Le capitaine Stansbury est le premier explorateur qui ait signalé, l'existence de pétrole dans le territoire actuellement compris dans le Comté d'Uinta ; mais comme le pétrole naturel était plutôt considéré, au début, comme une curiosité qu'autre chose, sa brève description n'éveilla pas la moindre attention chez les hommes de science... ni chez les autres, d'ailleurs !

De nombreux ingénieurs rédigèrent des notes à ce sujet; la plupart se trouvent consignées dans les rapports des bureaux d'études topographiques du 40° Parallèle et de Hayden, mais ni les uns ni les autres ne firent une étude détaillée de cette région et n'accordèrent une attention particulière à l'existence du pétrole.

Aussitôt que l' « Union Pacific Railroad » fut terminée dans cette région de l'Ouest, il se produisit, dans les environs de Hilliard, une véritable effervescence au sujet de ce pétrole ; on loua des centaines de claims et une tentative d'exploitation eut lieu. Mais le forage d'un puits peu profond n'ayant pas fait découvrir de pétrole, les essais prirent fin et les terrains de Hilliard furent à peu près abandonnés.

Au nord de Hilliard, M. Fiero, qui réside actuellement à Evanston, fit quelques prospections dans le champ de Carter. Les résultats furent entièrement satisfaisants ; il découvrit une couche de grès pétrolifère, près de la surface de la roche sablonneuse, qui produisit de six à quinze barils d'huile par semaine. Il vendit ce produit à des compagnies de charbons et aussi, en assez grandes quantités, à l'Union Pacific Railroad pendant une période d'environ six ans. La propriété passa alors dans d'autres mains et on essaya de forer, mais sans résultat.

De 1875 à 1901, la question du pétrole éveilla, de temps à autre, un regain d'intérêt, mais sans toutefois avancer d'un pas. On essaya deux nouveaux puits, mais sans découvrir d'huile de pétrole.

Vers la fin de 1900, l'Union Pacific Railroad passa un contrat pour un puits à sa nouvelle station de Spring Valley, pensant trouver une bonne provision d'eau pour ses locomotives. A 650 pieds de profondeur, les ouvriers rencontrèrent une couche de sable fin donnant une huile de paraffine légère. On continua à creuser jusqu'à une profondeur de 1158 pieds et deux nouveaux bancs de sable furent signalés. L'huile de pétrole de ces nouvelles couches de sable était beaucoup plus lourde que celle de la première.

L'union Pacific à Railroad reconnut alors que le forage ayaient lieu près de l'axe d'un plissement de terrain et qu'il serait impossible de se ménager là une provision d'eau ; les travaux prirent fin.

Malheureusement on n'a jamais reconnu officiellement la quantité de pétrole que le puits produirait par jour. J'ai appris de source certaine que le pétrole s'est élevé jusqu'à deux ou trois cents pieds de la surface du puits.

Le bruit de cette découverte se répandit comme une traînée de poudre et la remarquable qualité du pétrole en augmenta encore l'importance. Les pétroliers et les spéculateurs se précipitèrent et se firent concéder tout le domaine du Gouvernement. Dans certains cas, les terrains furent loués à bail, ou achetés sur le champ, de sorte qu'à l'heure actuelle, les champs de pétrole du Comté d'Uinta, ainsi qu'il est convenu de les désigner, comprennent une étendue de pays de 20 milles sur 50 milles.

Au commencement de l'été dernier, les compagnies commencèrent à organiser les opérations de forage et, avant la tombée de la neige, il n'y avait pas moins de cinq entreprises en exploitation et d'autres en voie de création. On a évalué qu'avant le printemps prochain, il n'y aurait pas moins de vingt compagnies engagées dans l'exploitation.

Heureusement, un grand nombre des compagnies, établies dans ce pays, sont constituées par des industriels expérimentés qui emploient d'habiles ouvriers, et sont tout disposés à mettre en valeur ce terrain d'exploitation. L'une de ces compagnies a un capital de 10 millions de dollars et a son bureau constitué par des hommes tels que le sénateur W. A. Clark, le sénateur S. B. Elkins, Perry, S. Heath, E. L. Dohoney et R. C. Kerens Jr.

En dehors de cette compagnie, la plus importante de toutes, il en existe trente autres dont la moitié, au moins, ont acheté des concessions et ont commencé les opérations de forage ou s'y préparent.

Topographie. — Le Comté du Uinta méridional présente, au point de vue topographique, les mêmes particularités que le Wyoming sud-ouest. La « Bear River » qui traverse la partie sud-ouest du Comté est d'une importance exceptionnelle et ses eaux sont d'une grande pureté. — Twin Creek et d'autres petits ruisseaux se jettent dans la Bear River et sont tributaires du Lac Salé. Tous les autres cours d'eau se jettent dans la Green River. Hams Fork est le plus important ; les autres n'ont d'eau qu'une partie de l'année. La ligne de partage des eaux entre le bassin de Bear River et celui de Green River est très élevée et se compose d'une chaîne de collines abruptes dues à l'érosion et qui s'élèvent par endroits à mille pieds au-dessus de vallées arides et étroites. Quoique l'eau soit rare et qu'il n'y ait que peu de cours d'eau, la surface a été profondément ravinée, la couche tendre de terrain tertiaire n'offrant qu'une faible résistance à l'action impétueuse des eaux et des neiges fondues.

Le tunnel d'Aspen sur l'Union Pacific Railroad passe à travers ces collines et la plus grande partie du terrain dans lequel il a été percé est formée d'argile schisteuse et de grès. D'une manière générale, on peut dire, que le pays est aride et montagneux. Les vallées sont étroites et les routes suivent généralement la direction des cours d'eau.

Géologie générale. — A l'époque du soulèvement

des montagnes rocheuses, le Comté de Uinta présentait dans sa partie méridionale de nombreux plissements ; trois de ces plissements sont situés dans les limites étroites du Comté et il y en a, peut-être, un quatrième. Ces plissements s'étendent presque sur tout le nord et le sud du Comté, principalement du côté du nord-est et du sud-ouest. L'axe de plissement oriental passe juste à l'est de Spring-Valley ; celui du plissement du milieu passe près de New Aspen et celui du troisième juste à l'est d'Almy.

La formation de ces plissements fut suivie d'une longue période d'érosion qui les réduisit beaucoup, de sorte que les roches mises à découvert le long de leurs axes varient depuis le Laramie, jusqu'à des terrains situés à cinq ou dix mille pieds de profondeur.

Sur ce pays extrêmement aride, la mer Eocène commença à déposer des couches sédimentaires, avant la fin de la période le point le plus élevé des collines crétacées se trouva recouvert. A la vérité, il n'est pas extraordinaire de rencontrer des couches supérieures de terrain éocène ayant une épaisseur de 1 500 à 2 000 pieds recouvrant les plus hautes collines de roche mésozoïque. Quand la mer Eocène se dessécha, les cours d'eau actuels se formèrent et entraînèrent la plus grande partie des couches tertiaires situées au-dessus ; mais il en reste suffisamment pour masquer complètement la constitution géologique de la majeure partie du Comté du Uinta Méridional.

Quelquefois, le ravinement a été assez profond pour entraîner toute la couche de terrain tertiaire et exercer son action destructive sur les couches sous-jacentes.

Sur le versant oriental, il y a un important affleurement, très saillant, qui s'étend sous forme de crête continue depuis Kemmerer jusqu'à Hilliard. A l'est de cette crête, la constitution géologique devient assez problématique et ce n'est que de temps en temps que les couches crétacées deviennent visibles et il est impossible de les rattacher avec certitude à un affleurement ou à un autre.

Dans la partie occidentale de la région, un plissement proéminent s'étend vers le nord à partir d'Evanston sur une longueur de plusieurs milles et se ramifie vers l'est où la roche est à découvert ; celle-ci est entièrement formée de Laramie crétacé et toutes les couches sous jacentes sont recouvertes de Wasatch tertiaire, ce qui rend impossible de préciser l'axe du plissement sans avoir recours au forage.

Ce terrain présente des plissements et aussi des failles étendues, par suite, il a été difficile d'interpréter la constitution des affleurements ; dans bien des cas, on n'a pu la préciser d'une manière satisfaisante. De longues études et de sérieux travaux seront nécessaires avant qu'il soit possible de donner une idée exacte des complications. C'est pour cette raison, que le Comté de Uinta est une des régions les plus difficiles à prospecter : les compagnies qui voudront faire procéder à des forages feront bien de s'entourer de tous les conseils scientifiques qu'elles pourront obtenir.

On n'a pas mesuré très exactement l'épaisseur des différentes couches de terrain crétacé et les termes manquent pour les distinguer. Les roches crétacées ont une grande épaisseur, 20 000 pieds peut-être ; mais, à l'exception des couches de terrain Laramie, Benton et Bear River qui ont été identifiées, les autres couches n'ont pu être reconnues. Entre le Benton et le Laramie, il existe plusieurs couches auxquelles il sera nécessaire de donner des noms spéciaux à la région, puisqu'elles ne correspondent pas à celles du terrain crétacé que l'on rencontre plus à l'est. Le sous bassement du terrain crétacé a déjà été nommé Dakota par le bureau du quarantième parallèle, mais il n'est pas bien sur que la désignation soit juste.

Pour la commodité du lecteur et pour mieux faire comprendre la géologie de cette région, je propose les désignations suivantes en citant les localités typiques où ces couches peuvent être étudiées. Le nom Laramie s'applique à la couche supérieure du terrain crétacé, c'est un dépôt carbonifère d'une épaisseur d'environ 5 000 pieds. On peut étudier une bonne coupe géologique de ce terrain à Ham's Hill. La couche située au-dessous est composée presqu'entièrement de schistes allant du jaune au gris, avec quelques bandes de grès. On a signalé dans ce dépôt un petit nombre de fossiles ; mais je ne puis en citer de typiques.

Ces couches schisteuses ont une épaisseur d'environ 5 000 pieds et affleurent depuis Kemmerer vers l'ouest jusqu'à Ham's Hill et aussi à un mille nord de Hilliard. Pour cette couche schisteuse, je propose le nom de Hilliard, à cause du développement considérable qu'elle atteint à cet endroit.

Au-dessous de Hilliard se trouve une couche de grès régulièrement stratifiée d'un brun clair. Au-dessus et au-dessous, on rencontre plusieurs lits de charbon, d'argile et de schiste. L'épaisseur de ce dépôt n'a pas été évaluée ; mais elle doit être d'environ 2 000 pieds.

Ces dépôts sont caractérisés par la présence de l'*Ostrea soliniscus*, une espèce très étroite, qui atteint dix pouces de longueur ou même davantage. Je propose le nom de Frontier pour ces dépôts carbonifères, à cause de la ville Frontier où on les rencontre.

La couche Frontier s'étend depuis Kemmerer, Wyoming, vers le nord à une distance inconnue et vers le sud jusqu'à Diamondville, Cumberland, Spring Valley et l'ancienne ligne de chemin de fer à l'est de Hilliard. Le charbon trouvé dans la couche Frontier a une faible teneur en eau et en cendre ; il donne un coke léger qui constitue le meilleur charbon pour les machines à vapeur, de tout le Wyoming.

Au-dessus du Frontier et du Benton se trouvent d'autres couches crétacées qui n'ont pas été étudiées. C'est dans celle qui est située immédiatement au-dessous qu'on rencontre le grès pétrolifère à Spring Valley. Les schistes de Benton sont typiques. La couche qui porte le nom de terrain de Bear River est située entre le Benton et le Dakota.

Dans la plupart des champs pétrolifères du Wyo-

ming, les grès du Dakota sont fortement chargés de pétrole, mais dans cette région, il y a peu d'affleurement et, d'une manière générale, les plissements de terrain n'ont pas été suffisamment corrodés par les eaux pour atteindre les couches inférieures du Crétacé. La comparaison des roches crétacées du Wyoming oriental et occidental précisera la position des dépôts nouvellement désignés.

TERRAIN CRÉTACÉ DU WYOMING

Wyoming Oriental	Wyoming occidental
1. Laramie.	1. Laramie.
2. Fox Hills.	2. Hilliard.
3. Fort Pierre.	3. Frontier.
4. Niobrara.	4. ?
5. Benton.	5. Benton.
6. Dakota.	6. Bear River.
	7. Dakota.

Les champs de pétrole sont au nombre de quatre et sont désignés comme suit : Hilliard, Carter, Spring Valley et Twin Creek. D'autres seront sans doute ajoutés à la liste, à mesure que le travail de prospection avancera.

Les terrains que nous venons de citer sont les seuls qui soient traversés par des voies ferrées. Le combustible est bon marché ; l'extraction et le transport sont faits par les ouvriers indigènes et reviennent à des prix raisonnables.

L'eau est rare, on est obligé de la prendre à quelque distance et de la faire transporter, ou bien d'installer un système de pompe. Les denrées d'approvisionnement ne sont pas plus chères que dans les autres pays de montagnes.

Marchés. — Actuellement les pétroles de toutes les catégories atteignent des prix élevés. Le kérosène vaut 25 cents au plus le gallon, la gazoline au moins 30 cents pour la qualité inférieure et le prix pour les autres pétroles varie en proportion. Grâce aux lignes de chemin de fer de l'Union Pacific et de l'Orégon qui existent déjà dans ce pays et traversent le district pétrolifère, le marché est important dans la région intra-montagneuse pour les huiles de toutes sortes. La demande serait plus considérable si les cours actuels n'étaient pas si élevés.

L'utilisation de la gazoline pour les machines deviendrait courante si les prix pouvaient être réduits de moitié. Les produits lubrifiants de qualité supérieure trouveraient également un marché sur la côte et pourraient, peut-être, être expédiés dans un autre pays.

Le champ de pétrole de Hilliard. — Le champ est situé à environ 12 milles est de Evanston, chef-lieu du Comté de Uinta, près de l'ancienne station de Hilliard qui, jusqu'à ces derniers temps, se trouvait sur la ligne principale de l'Union Pacific Railroad. Le pays est caractérisé par une large vallée qui s'étend vers le sud et à l'est de laquelle coule le Sulphur Creek. A l'ouest de Sulphur Creek s'étendent plusieurs plaines en étage, dont la plus considérable porte le nom de Hilliard Flat. Au nord la vallée se termine brusquement par un morne immense qui marque la limite orientale de la vallée ; à partir de cet endroit, elle fait un brusque détour vers l'ouest, juste au nord de Hilliard et aboutit à Bear River à une altitude de 1 000 pieds au-dessus de sulphur Creek. Tout le long de la vallée, à l'ouest, des affleurements de roche crétacée traversent la pointe septentrionale du comté, mais la majeure partie du pays est recouverte par les couches tertiaires presque horizontales ou par du terrain d'alluvions.

Les terrains de la vallée sont, en général, recouverts d'un lit de galets assez élevé, cachant la plupart des couches crétacées qui, autrement, seraient à découvert. Cette plaine renferme deux sources de pétrole. Celle qu'on appelle dans le pays : Brigham Young Spring est située sur le côté occidental d'une petite brèche. Il y a quelques années, on avait commencé à creuser des puits en cet endroit et pris des mesures pour recueillir l'huile de pétrole. Mais la tentative n'a pas été renouvelée récemment. Il y a des preuves visibles de l'existence du pétrole à la surface du sol sur une étendue d'environ 100 pieds. Le pétrole est arrivé à la surface et s'est mélangé au sable et à la terre en formant une masse compacte et dure qu'on a prise pour de l'asphalte, mais qui semble être constituée par les parties les plus lourdes de l'huile de pétrole mélangées d'impuretés. En un certain point, le pétrole et l'eau s'accumulent à l'heure actuelle. Quand il arrive à la surface, le pétrole à un aspect verdâtre, mais, presque immédiatement, il devient brun clair. Rien ne fait soupçonner l'existence de gisements de pétrole dans les environs.

A un demi-mille nord de cette localité, on rencontre une seconde source de pétrole située au fond d'un ravin. Au cours de la dernière saison, on creusa un puits peu profond et on recueillit le pétrole par gallons.

Au nord du ravin, on observe quelques couches de grès dont l'angle d'inclinaison varie de 65 et 70° dans la direction de l'ouest. Ces bandes sont du grès Laramie qui renferment, à quelque distance vers l'est, des fossiles typiques de Laramie. On n'a pas encore déterminé la position de cette zone pétrolifère. Il doit y avoir une fissure qui laisse échapper le pétrole ; mais comme le pays a été recouvert et qu'on ne possède aucune donnée certaine, il est impossible après une étude superficielle de dire exactement quelle est la couche qui produit le pétrole. Cette source de pétrole aboutit presque au nord de Brigham Young Spring et, comme l'inclinaison de la couche mesurée vers l'est est N. 30° E, il est absolument certain que le pétrole vient d'une fissure ; mais de quelle profondeur ? C'est ce qu'il est impossible de juger.

La Constitution géologique de cette région, sans tenir compte des failles, est celle d'un plissement anticlinal. A l'ancienne station d'Aspen, située à six milles environ à l'est de la source, on voit des affleurements de schistes typiques de Benton dont l'inclinaison est légèrement occidentale. A partir de ce point, les roches sont toutes à découvert, mais en approchant de Hilliard Cut on voit des affleuvements de terrain Frontier à une inclinaison de 28° dans la direction de l'ouest. Au-dessus se trouve la couche

de Hilliard, du nom de la localité typique ; puis des couches carbonifères de Laramie d'une épaisseur inconnue.

L'axe du plissement de terrain est à l'est de l'ancienne station d'Aspen et ce plissement paraît être très large, avec des ramifications en pentes douces. L'inclinaison devient plus forte à mesure qu'on avance vers l'ouest et atteint 45° quand on arrive à Coal Measures ; un demi-mille plus loin, elle est de 65 à 70°.

Le pétrole arrive à la surface par une fissure qui s'est produite dans le grès Laramie, mais on ne pourra dire exactement quelle couche produit l'huile de pétrole que lorsque le terrain sera mieux connu. Actuellement tout semble indiquer que le grès pétrolifère existe dans le Laramie.

Juste à l'est de Hilliard, là ou la couche Frontier est bien à découvert, il ne serait pas nécessaire de creuser à plus de 500 ou 600 pieds pour atteindre les couches pétrolifères de Spring Valley. Ce grès pétrolifère est inconnu dans le terrain Hilliard ; mais de même qu'à Spring Valley, il suffirait peut-être de creuser un puits pour constater son existence. La constitution géologique du Hilliard est identique à celle de Spring Valley.

Les échantillons de pétrole du Hilliard proviennent tous de puits et ne représentent pas le pétrole brut. Ils sont de couleur brun clair, très lourds, à base de paraffine. Ils ressemblent au pétrole récemment découvert dans les puits de Twin Creek, ce qui constitue un argument en faveur de l'opinion déjà mentionnée, à savoir que le pétrole brut de Hilliard provient du Laramie. Puisque ces pétroles se ressemblent, je renvoie mes lecteurs à l'analyse du pétrole de Twin Creek faite par le professeur Hosson, qui donnera une idée du produit qu'on obtient dans les puits du Hilliard. (*A suivre*).

LE MERCURE EN ITALIE

(*Eng. and Min. J.*).

Il y a actuellement au Monte-Amieta 5 usines pour l'extraction du mercure, voici leur production depuis 1895 :

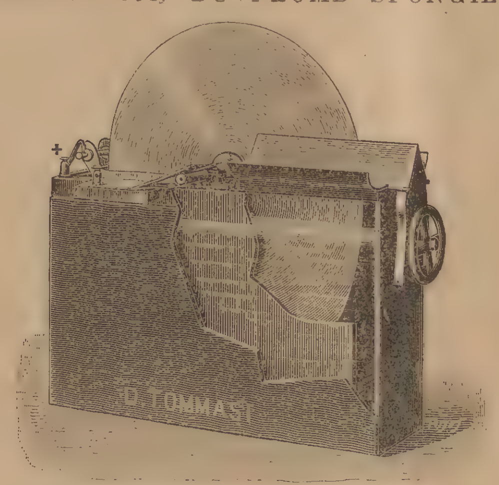
Années	Production		
	Minerais	Rendement	Mercure
	Tonnes	°/₀	Tonnes
1895	10 504	1,9	199
1897	20 659	0,99	192
1899	29 322	0,7	205
1900	33 930	0,75	260
1901	35 000	0,77	271

En 1894, le prix du kilogramme de mercure était de 4,40 lires, depuis il s'est graduellement élevé à 6,50.

ÉLECTROLYSEUR D. TOMMASI

POUR LA

PRÉPARATION DU PLOMB SPONGIEUX



Cet électrolyseur se compose d'une cuve rectangulaire contenant une solution d'acétate double de plomb et de sodium additionnée de certains composés qui ont pour but de diminuer la résistance électrolytique du bain et d'empêcher la formation du peroxyde de plomb.

Dans ce bain plongent deux anodes en plomb ; au milieu de ces anodes est disposée la cathode, laquelle est constituée par un disque métallique pouvant être animé d'un mouvement de rotation.

Le disque ne plonge pas entièrement dans le bain, mais seulement d'un segment de telle sorte que chaque portion de la zône plongeante du disque se trouve alternativement dans l'air et dans le liquide qui sert d'électrolyte.

La partie du disque qui émerge du liquide de la cuve passe, par suite de son mouvement de rotation, entre deux frotteurs en forme de racloirs, lesquels ont pour but non seulement d'enlever le plomb spongieux au fur et à mesure de sa production, mais encore de dépolariser la surface du disque.

Des rigoles convenablement disposées reçoivent le métal détaché du disque et l'amènent dans un récipient où il est recueilli (1).

Le plomb électrolytique se présente sous l'aspect d'une masse spongieuse composée d'une multitude de petits cristaux très légers et très plastiques. Le plomb en cet état constitue une excellente matière active pour les accumulateurs de n'importe quel système et particulièrement pour l'accumulateur D. Tommasi dont nous avons parlé.

En effet, la grande plasticité de ce plomb rend facile son application sur les électrodes des accumulateurs et son extrême état de division en fait une substance éminemment propre à se transformer rapidement en peroxyde de plomb sous l'influence du courant électrique.

(1) Lorsque le plomb renferme de l'argent, ce métal étant insoluble dans le bain, se dépose au fond de la cuve dans un récipient perforé destiné à le recueillir.

L'INDUSTRIE DU ZINC EN EUROPE

Autriche. — On trouve des minerais de zinc dans presque toutes les Provinces d'Autriche. En 1901 on a extrait en Bohême, 3 090 tonnes; Styrie, 2 725 tonnes; Carynthie, 22 845 tonnes; Tyrol, 29 160 tonnes; Galicie, 4 760 tonnes.

Les plus importantes usines pour le traitement des minerais sont situées en Galicie, en 1901 elles ont produit 3 625 tonnes de zinc.

On peut dire que tout le zinc produit et tout le minerai extrait en Autriche sont envoyés en Allemagne.

D'autre part, sur 18 700 tonnes de zinc qui sont entrées en Autriche en 1901, l'Allemagne en a fourni 18 600 tonnes.

Belgique. — Il y a en Belgique 12 usines pour le traitement des minerais de zinc; elles ont produit, d'après une statistique de 1898, environ 120 000 tonnes de zinc métalliques et 11 770 tonnes de sous-produits.

Les usines de la Vieille-Montagne disposent de 69 fours du type Belgio-Silésien, qui renferment 108 cornues disposées des deux côtés du four en trois rangées de 18.

Les creusets ont une forme ovale, ils mesurent 1,40 m. en longueur, 0,168 m. en largeur et 0,25 m. en hauteur. Ces fours sont chauffés par le centre, les flammes s'élevant jusqu'au sommet pour retourner sur chacun des côtés.

Les minerais de zinc traités en Belgique en 1898, avaient les provenances suivantes:

Sardaigne, 59 118 tonnes; France, 48,101 tonnes; Suède, 34 973 tonnes; Espagne, 34 930 tonnes; Algérie, 20 076 tonnes; Allemagne, 17 552 tonnes; Grèce, 15 812 tonnes; Australie, 15 787 tonnes; Italie, 12 072 tonnes; Etats-Unis, 6 536 tonnes; Angleterre, 5 737 tonnes; Tunisie, 3 122 tonnes; Turquie, 3 053 tonnes; Autriche, 1 813 tonnes.

Allemagne. — Les principales mines de zinc de l'Allemagne sont situées en Silésie et dans la région minière de Bonn.

La production en 1901 a été de 647 496 tonnes.

Cette même année on a importé d'Espagne, 7 493 tonnes; d'Autriche-Hongrie, 24 046 tonnes; de Suède, 7 493 tonnes; d'Italie, 6 527 tonnes; des Etats-Unis, 9 540 tonnes. La Tunisie, l'Algérie, l'Australie, la Grèce et la Belgique en ont également fourni de petites quantités. Les importations ont été de 21 860 tonnes pour la Belgique et 18 225 tonnes pour l'Autriche-Hongrie.

La production totale a été de 166 283 tonnes de zinc et l'exportation de 53 312 tonnes, tandis qu'on importait environ 20 000 tonnes de zinc brut de France, de Belgique, d'Angleterre, d'Autriche et des Pays-Bas.

Italie. — L'industrie du zinc est localisée dans le district d'Iglasias et celui de Milan.

En 1901, les mines de Cagliari ont produit 41 439 tonnes de plomb et 109 710 tonnes de zinc. Celles de Sanari, 1 462 tonnes de plomb et 6 976 tonnes de zinc.

Dans la Province de Bergame, les 16 mines en exploitation ont produit 17 253 tonnes de minerais d'un valeur d'environ 78 francs la tonne.

En 1900, les exportations de minerais de zinc étaient de 111 870 tonnes, valant à peu près 110 fr. la tonne et en 1901 de 103 020 tonnes, valant à peu près 100 francs la tonne.

D'après la « Rivista del Servrizio Minerario nel 1901 », voici qu'elles auraient été les productions de zinc dans les différents pays:

	Minerais de zinc			Zinc métallique	
	Années	Tonnes	Valeur en dollars	Tonnes	Valeur en dollars
Italie	1900	135 784	2 387 283	511	46 987
Autriche	1900	38 242	462 094	6 741	641 277
Belgique	1900	8 715	106 792	119 317	11 508 811
France et Algérie	1900	96 789	1 475 030	36 305	3 444 735
Grande-Bretagne	1900	25 070	475 093	9 211	917 871
Prusse	1901	644 504	5 089 301	166 223	13 042 791
Espagne	1901	119 708	777 601	5 354	846 787
Hongrie	1899	1 197	5 621	—	—
Russie	1897	—	—	5 868	548 971
Etats-Unis	1901	—	—	127 754	11 262 830

Russie. — Toutes les usines se trouvent en Pologne.

On trouve dans le Caucase, associée aux minerais de plomb argentifère de grands dépôts de blende qui n'est pas traitée sur place, mais expédiée en Belgique, en Angleterre et en Allemagne.

Les usines de Pologne ont produit en 1899, environ 66 000 tonnes de minerais de zinc, 63 000 tonnes en 1900 et 57 000 tonnes en 1901.

Algérie. — Les principales usines de zinc sont les suivantes:

Département d'Alger. — Onarensis, Sakamody, Guerrouma et Nador Chaïr.

Département d'Oran. — Mazès et Djebel Massen.

Département de Constantine. — Renferme les usines les plus importantes, dont voici à peu près la production annuelle.

	Tonnes	
Hammam (Nador) . . .	15 000	En 1901, l'exportation totale s'est élevée à 40 000 tonnes, dont 32 000 tonnes pour la Belgique : 7 500 tonnes pour la France, et 1 000 tonnes p[r] l'Allemagne.
Sakied Sidi Youssef . .	3 300	
Cie Royale Asturienne .	2 000	
Cie minière Tunisienne .	2 000	
Ban Kadis	1 000	
Ben Jaber	1 000	
D'jebel D'jedda	700	

(*Consular Reports*, juin 1903).

LES INDUSTRIES ÉLECTROCHIMIQUES AU NIAGARA

Sur les 60 000 chevaux disponibles au Niagara, 45 000 sont utilisés par des industries électrochimiques.

Le prix du cheval en varie de 75 à 100 francs ce qui est certainement un prix exceptionnel de bon marché.

The Castner Electrolytic alkali Co emploie 6 000 chevaux pour électrolyser, dans 1600 cellules Castner, 50 tonnes de sel par jour et produire 36 tonnes de soude caustique et 90 tonnes de chlorure décolorant. Ils ont un rendement de 93 % des ampères dépensés.

The Roberts Chemical Co utilise 500 chevaux à la production de potasse caustique. Le rendement serait paraît-il faible.

The Acker Process Co électrolyse le chlorure de sodium en fusion ignée sur du plomb fondu comme cathode. On utilise 90 à 95 % d'un courant de 8 000 ampères dont la densité est de 2 750 amp. par pied carré de surface d'anode. Ces anodes sont en graphite. L'usine qui dispose de 3 000 chevaux peut produire environ 12 tonnes de soude caustique et 26 tonnes de chlorure de chaux par 24 heures.

The National Electrolytic Co emploie 2 000 chevaux à l'électrolyse d'une solution de chlorure de potassium pour la production de chlorate de potasse. Le rendement est de 70 %. L'appareil ressemble à un filtre-presse. La production est d'environ 5 tonnes par jour.

The Oldbury Chemical Co emploie 1 000 chevaux, à la production de chlorate et de phosphore. On emploie pour ce dernier des fours Readman Parker dans lesquels on traite le mélange de phosphate naturel de silice et de coke. Il se forme du silicate de calcium et le phosphore distille. On produit environ 500 kilogrammes et autant de chlorate par 24 heures.

The United Barym Co emploie 1 200 chevaux pour fondre en 3 fourneaux un mélange de sulfate de baryte et de charbon. L'oxyde de baryum formé est coulé dans de l'eau d'où il cristallise par refroidissement. On produit actuellement 12 tonnes d'hydrate par jour et on se propose d'en produire bientôt 60.

La réaction serait à peu près $BaSO^4 + C = BaO + SO^2 + CO$. On se propose de fabriquer de l'acide sulfurique avec l'acide sulfureux qui se dégage.

The Ampere Electrochemical Co se propose de produire des cyanures en passant par le carbure de baryum. Ce carbure chauffé dans un courant de gaz se transformerait en BaC^2Az^2 qui traité par l'acide acétique faible donnerait HCAz qu'on recevrait dans une solution de soude caustique et de l'acétate de baryum qui par distillation sèche fournirait de l'acétone et du carbonate de baryum.

The Atmospheric Products Co s'efforce de produire de l'acide nitrique par combinaison directe de l'azote et de l'oxygène au moyen de l'arc électrique. On emploie un courant de 0,005 ampère à 10 000 volts. On produirait une livre d'acide nitrique avec une dépense de 7 chevaux-heure.

The Electrical Lead Reduction Co transforme le sulfure de plomb en plomb spongieux par le procédé Salom dans lequel on électrolyse de l'acide sulfurique dilué avec une cathode de galène. On pourra bientôt produire 10 tonnes par jour de plomb spongieux.

The Niagara Electrochemical Co produit environ 3 tonnes de sodium par jour en électrolysant par le procédé Castner de la soude caustique fondue.

Il faut environ 4 chevaux-heure par livre de sodium. La plus grande partie de ce sodium est transformée en peroxyde de sodium qui se vend environ 3 fr. 50 le kilog.

The Norton Emery Wheel Co utilise 500 chevaux à la production d'une sorte d'émeri qui paraît être un carbure d'aluminium.

The Pittsburgh Reduction Co produit environ 9 tonnes d'aluminium par jour. L'alumine employée sera bientôt obtenue par un procédé électrique la bauxite sera fondue au four électrique et des réducteurs seront ajoutés pour réduire toutes les impuretés.

The Carborundum Co emploie 2 000 chevaux à la production de carborundum ou siliciure de carbone. Sa production s'élève à 1 200 tonnes par an.

The International Acheson Graphite Co emploie 2 000 chevaux à la transformation d'anthracite en graphite. La production annuelle est d'environ 500 tonnes. (*Elec. Chem. Ind.* 1902).

IMPORTATIONS DE PRODUITS CHIMIQUES EN BELGIQUE

(*Ch. of Com. J.*, mai 1903).

C'est l'Angleterre qui tient la tête, ses importations sont presque égales à celles de tous les autres pays réunis. Les principaux produits importés sont des produits pharmaceutiques, des acides sulfurique, nitrique, du borax, de l'alun, des sels ammoniacaux, sulfate de fer, sulfate de magnésie, chlorure de chaux, sels de soude, soude caustique, couleurs artificielles, etc.

Pays d'importation	1896	1901
	Livres sterl.	Livres sterl.
Angleterre	14 969	31 377
Allemagne	1 793	5 544
Autriche-Hongrie	2 735	3 371
Belgique	2 271	5 983
France	5 653	11 385
Italie	711	4 410

L'INDUSTRIE DU GAZ
AUX ETATS-UNIS

Dans son numéro du 25 février 1902, le « Journal of Gaslighting » a publié un intéressant extrait du rapport du bureau statistique américain sur le développement de l'industrie du gaz aux Etats-Unis.

Le nombre des usines à gaz (privées ou municipales) était en 1900 de 877, avec un capital de 567 millions de dollars ; il s'est accru de 18,2 % depuis 1890.

Les 877 usines se répartissent comme suit :

Villes au-dessous de 5 000 habitants		200 usines
» entre 5 000 et 10 000	»	260 »
» » 10 000 et 20 000	»	177 »
» » 20 000 et 25 000	»	47 »
» » 25 000 et 50 000	»	81 »
» » 50 000 et 100 000	»	44 »
» » 100 000 et 200 000	»	20 »
» au-dessus de 200 000	»	48 »

Il est à remarquer que 460 usines, soit les 52,5 % du total, se trouvent dans des villes de moins de 10 000 habitants.

Répartition du capital

	1900	1890
Terrains	8,8 %	17,6 %
Bâtiments	10,3 »	13,5 »
Machines et appareils	66,5 »	59,5 »
Marchandises	1,2 »	1,7 »
Fonds de roulement, de réserve, etc.	13,2 »	7,7 »
Total	100,0 %	100,0 %

Rapporté à la valeur des produits obtenus (gaz et produits accessoires), prise comme unité, le capital était de :

	3,47	2,40	2,24	4,54	7,49
en	1850	1860	1870	1890	1900

Les dépenses en matières premières se répartissent comme suit :

	1900	1890
Houille	34,8 %	62,7 %
Coke	3,5 »	1,4 »
Huile	39,6 »	24,8 »
Combustible	5,3 »	3,7 »
Divers	10,8 »	7,4 »

Il faut attribuer la forte dépense en huile aussi bien au prix plus élevé de cette substance qu'à l'emploi plus étendu de gaz à l'eau carburé. En conséquence, la dépense en houille a diminué.

D'après ces données statistiques on peut conclure que plus des 75 % de la production totale sont représentés par du gaz à l'eau.

La valeur totale des substances fabriquées (gaz et produits accessoires) a été de 75 716 692 dollars en 1900, contre 56 987 290 dollars en 1890, en augmentation de 32,9 %. Le produit de la vente du gaz a été de 69 432 582 dollars en 1900 contre 51 866 831 en 1890, en augmentation de 33,9 % ; le produit de la vente des sous-produits de 6 284 111 dollars contre 5 120 459 dollars, en augmentation de 22,7 %.

On a vendu, pour l'éclairage et le chauffage, 1 899 418 798 mètres cubes de gaz en 1900. D'après le rapport sur l'industrie du coke, on constate en outre que 6 cokeries ont vendu leur gaz comme sous-produit à des compagnies qui le revendaient pour l'éclairage ou le chauffage ; cette quantité représente 33 177 697 mètres cubes. De sorte qu'on a vendu au total 1 932 596 495 mètres cubes de gaz en 1900, contre 1 033 867 370 mètres cubes en 1890, soit une augmentation de 86,9 %. Le gaz vendu par les cokeries a produit 225 022 dollars, ou, en moyenne, 19,2 cents par 1 000 pieds cubes, celui des usines à gaz valant 1,035 dollars par 1 000 pieds cubes.

Le prix moyen de vente était de 1,42 dollar par 1 000 pieds cubes en 1890, il est donc descendu de 21,7 cents en 1900. Dans la consommation totale, New-York seule entre pour 587 193 184 mètres cubes au prix moyen de 95,7 cents, cela représente 30,9 % de la consommation totale. La consommation et le prix de vente du gaz dans les principales villes a été en 1900 la suivante.

	Consommation	Prix du gaz par 1 000 pieds cubes
New-York	514 669 048 m^3	90,5 cents
Chicago	236 892 451 »	87,1 »
Philadelphie	199 742 881 »	76,1 »
Boston	71 076 083 »	93,0 »
Saint Louis	45 560 704 »	103,4 »

FRAIS DE TRANSPORT
PAR CHEMIN DE FER AUX ETATS-UNIS

(*Stahl und Eisen*, XXII, 582.)

Le droit commun et les lois existant entre les Etats obligent les chemins de fer, en tant que « Common Carriers », à traiter de la même façon tout le monde. Les compagnies de chemin de fer n'ont nullement le droit de traiter les produits de la « Standard Oil C° », du trust du fer et de l'acier ou des grands bouchers de Chicago plus favorablement que les produits d'autres industriels. Il est néanmoins connu que ces dispositions légales sont généralement tournées et qu'on accorde aux trusts des tarifs réduits. Le secret gardé sur ces conventions n'a naturellement pas été d'un effet durable. Les compagnies quittées subitement par leurs plus gros clients ont bien vite pensé que cela provenait d'avantages faits par leurs concurrents. Il en est résulté la guerre des chemins de fer où plusieurs compagnies ont laissé tout ou partie de leurs capitaux. Pour se protéger contre elles-mêmes, les plus importantes compagnies de l'ouest se sont adressées aux tribunaux. Le représentant du gouvernement a proposé l'adoption d'un arrêt temporaire interdisant la réduction secrète des prix ou les contre-paiements. Comme le juge hésitait à rendre cet arrêt, estimant que les lois ne lui donnaient pas ce pouvoir, les avocats des compagnies de chemins de fer lui ont donné l'assurance que cet arrêt corres-

pondrait bien à leurs vœux. Ils ajoutaient qu'ils préféreraient une disposition durable à un arrêt temporaire. Il faut que les tribunaux rendent des arrêts dans ce sens, car les contraventions à ces arrêts sont plus rapidement et plus facilement punissables que les contraventions aux lois. Ainsi les compagnies veulent bien être honnêtes, mais elles préfèrent, comme le dit le « Chicagoer Abendport », connaissant leur propre faiblesse, qu'on leur lie les mains. Ces faits jettent un jour caractéristique sur le processus de l'établissement des tarifs aux Etats-Unis.

EXPORTATIONS MINIÈRES
EN NOUVELLE-CALÉDONIE

(*Bd. of Trade J.*, avril 1903).

En 1902 on a exporté 129 653 tonnes de minerais de nickel, au lieu de 132 814 l'année précédente. Les exportations de minerais de cobalt qui avaient été de 3 123 tonnes en 1901, se sont élevées à 7 512 en 1902. Les exportations de minerais de chrome sont tombées de 17 451 en 1901 à 10 281 en 1902.

BIBLIOGRAPHIE

Auskunftbuch für die Chemische Industrie, II Jahrgang; par H. Blücher, 1 vol. in-8°, 1072 pages. Prix : 6 marks. Wittenberg (Allemagne), Verlag von Herrosé et Ziemsen.

Cet ouvrage, dont il paraît une nouvelle édition toutes les années, est un genre de dictionnaire de chimie, donnant des renseignements précis sur toutes les questions de chimie et de technique chimique. Sa grande valeur est qu'il est mis à jour toutes les années, c'est-à-dire qu'on y trouve des renseignements sur toutes les importantes nouveautés chimiques, autant qu'il est possible d'en obtenir des données exactes.

La classification est alphabétique. Il est indiqué pour chaque produit, autant que possible ; la formule, le poids moléculaire, la ou les méthodes de fabrication avec description des réactions qui ont lieu, poids spécifique, point de fusion et d'ébullition, solubilité, dates thermiques et électrochimiques, prix du produit ainsi que des appareils et ustensiles nécessaires à la fabrication.

Cet ouvrage est destiné à rendre des services à tous ceux qui tiennent à s'orienter d'une manière concise sur des questions qui ne leur sont pas connues.

Chaux, Ciments et Mortiers; par Candlot (Ed.), ingénieur, directeur de la Compagnie parisienne des Ciments Portland artificiels (51 figures). Petit in-8°, (*Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire*). — Broché : 2 fr. 50. — Cartonné : 3 fr.

La fabrication des chaux et des ciments prend depuis quelques années un développement de plus en plus grand ; des applications du ciment Portland, de jour en jour plus nombreuses, ont conduit à la construction d'usines importantes en France et à l'Etranger ; en Allemagne notamment et aux Etats-Unis cette industrie a pris un essor considérable.

Les constructeurs qui ont à employer constamment les produits hydrauliques manquent souvent de notions précises sur leur mode de fabrication et sur leurs qualités ; rien ne serait plus utile cependant et c'est pourquoi un aide-mémoire où se trouveront résumés les procédés de fabrication, les caractères distinctifs et les essais des ciments et des chaux hydrauliques devra leur rendre de grands services.

Les premiers chapitres sont consacrés aux chaux hydrauliques puis aux ciments naturels et enfin aux ciments artificiels. Dans les chapitres suivants sont décrites les méthodes d'essais des produits hydrauliques ; le dernier chapitre est consacré aux mortiers et bétons.

En annexe on trouvera les cahiers des charges types qui viennent d'être élaborés par une commission nommée par le ministre des Travaux publics et qui sont les seuls actuellement en vigueur dans toute la France.

Mathematical Papers of the late George Green, edited by W. M. Ferrers. Fac-similé reprint un volume de 336 pages. Prix : 20 fr. — (Librairie A. Hermann) 12 rue de la Sorbonne.

M. Hermann à qui l'on doit tant d'ouvrages que beaucoup d'éditeurs auraient hésité à mettre au jour, nous donne aujourd'hui la réimpression d'un volume des œuvres de George Green, paru en 1870 et depuis longtemps épuisé.

C'est une bonne fortune de pouvoir posséder, réuni en un volume, l'ensemble des mémoires du savant anglais, épars dans les différents recueils.

George Green, né à Sneinton près de Nottingham, en 1793, et mort prématurément en 1841, fut un des fondateurs de la physique mathématique.

Dans le premier mémoire qu'il publia en 1828, il introduisit pour la première fois la notion du *potentiel* et en fit la plus heureuse application à la théorie mathématique de l'électricité et du magnétisme. Ce mémoire est dans ce volume ainsi que ceux qu'il publia sur le son et la lumière.

Traité théorique et pratique des moteurs à gaz et à pétrole; par Aimé Witz, 4e édition. Refondue et entièrement remaniée. — (E. Bernard, imprimeur-éditeur, 29, Quai des Grands-Augustins).

Cette quatrième édition d'un ouvrage paru en 1886 sous la forme d'un in-12 de 288 pages, comprendra 2 volumes grand in-8°.

Le premier volume de 500 pages est consacré à l'histoire et à la classification des moteurs et à l'examen des divers combustibles dont ils s'alimentent, gaz de ville, de l'air carburé, gaz pauvres, gaz de hauts-fourneaux, acétylène, pétrole, gazoline et alcool.

L'auteur a ensuite exposé une théorie générique et expérimentale qu'il a soumise au contrôle de l'expé-

rience. Il en dégage les règles que la construction doit suivre pour obtenir le meilleur rendement technique. Un dernier chapitre traite de l'essai des moteurs, de la mesure du travail indiqué et du travail effectif, et de l'établissement des bilans de fonctionnement.

On trouve encore les formules nécessaires à la détermination et au calcul des dimensions de ces machines en vue d'une puissance donnée.

Aviation. Les secrets du coup d'ailes. Essai de construction d'une machine aérienne; par Y. C. Pompeïen Piraud. 1 vol. de 306 pages grand in-8° avec 25 planches et 102 figures. Paris, E. Bernard et Cie.

L'auteur a pensé pour réussir dans le problème qu'il s'est posé que l'étude du squelette des oiseaux, des muscles et de leurs attaches était primordiale. Les premiers chapitres sont consacrés à cette description chez les différentes variétés d'oiseaux, et il arrive ainsi à la théorie de leur locomotion.

Il est conduit ainsi à la construction d'une machine aérienne où il imite le mouvement de l'épaule et de l'humérus.

Les différents chapitres sont consacrés aux expériences d'aviation qu'il a tentés.

Précis d'analyse chimique qualitative; par E. Barral, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Lyon. 1 volume in-16 de 496 pages, avec 144 figures. Prix : 7 fr. — (Librairie J.-B. Baillière et fils, 19, rue Hautefeuille, Paris).

En écrivant ce Précis, M. Barral s'est proposé de faciliter l'étude de l'analyse chimique qualitative, en simplifiant les méthodes d'investigation, pour permettre de résoudre les problèmes d'analyse les plus fréquents. Il est divisé en quatre parties :

Les *opérations* étudiées dans la 1re partie et illustrées d'un grand nombre de figures.

Dans la 2e partie, l'auteur donne la composition, la préparation et les principaux usages des *réactifs*.

Il a donné surtout une grande importance aux *réactions* que forment la 3e partie : une disposition ingénieuse des caractères typographiques facilitera beaucoup la recherche des éléments et les vérifications à faire une fois l'analyse terminée, et mettra en évidence pour chacun des réactions et caractères importants, de solubilité, couleur, etc.

Aux réactions des métaux et des acides, on a ajouté les caractères analytiques des principaux corps minéraux ou organiques employés en médecine et en pharmacie, dans les arts et l'industrie. Des chapitres étendus sont consacrés aux alcaloïdes et aux médicaments nouveaux.

La 4e partie est consacrée à la *recherche systématique des éléments ou composés minéraux.*

On a donné les méthodes générales qui conviennent aussi bien à une analyse simple qu'aux cas plus composés.

Ce *Précis d'analyse chimique qualitative* sera suivi de deux autres volumes consacrés l'un à l'analyse chimique quantitative, l'autre à l'analyse chimique biologique. Leur ensemble formera un traité complet d'analyse chimique.

PETITES NOUVELLES

Le Cours et les Manipulations du service d'Analyse et de Chimie appliquée à l'hygiène (4e année), commenceront en Novembre.

Ce Cours s'adresse spécialement aux pharmaciens, médecins et chimistes industriels.

S'adresser pour renseignements : Institut Pasteur, 26, rue Dutot.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE

NOVEMBRE 1903

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO D'OCTOBRE 1903

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE NOVEMBRE 1903

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

MANUFACTURE DE CAOUTCHOUC
Michelin et Cie
Barbier & Daubrée 1832 - J. G. Bideau & Cie 1867
CLERMONT-FERRAND
Caoutchouc durci
Courroies de Transmission
NOTRE MAISON FABRIQUE SPÉCIALEMENT DEPUIS 1832
des Caoutchoucs de Première Qualité pour l'Industrie

LES CHAMPS DE PÉTROLE DE WYOMING

Par **Wilbur C. Knight**.

(*The Engineering and Mining journal*, mai 1902).

(*Suite et fin*) (1)

Les champs pétrolifères de Carter. — Le puits de pétrole de ce champ est situé à six milles nord de Hilliard ; l'Union Pacific Railroad traverse la partie sud de ce champ. Comme il n'y a pas d'indications de pétrole dans le territoire intermédiaire, on a pensé que ce champ était indépendant ; mais il est possible que les progrès de l'exploitation démontrent, qu'il fait suite au Hilliard dont il est séparé par une couche assez élevée de terrain tertiaire dans lequel a été percé récemment l'Union Pacific Aspen Tunnel. C'est dans cette couche tertiaire qu'on a trouvé le grès pétrolifié qui produit une huile de paraffine analogue à celle du puits de Spring Valley. Cette zone a certainement une étendue considérable ; on n'a pas encore rencontré de grès pétrolifère situé à une aussi grande profondeur.

D'une manière générale, la surface de ce champ ressemble à celle des autres terrains de la région ; mais l'érosion a été beaucoup plus forte et a mis à découvert une plus grande étendue de roches crétacées.

Le puits de pétrole est situé dans un estuaire qui est un des bras de Muddy Creek dont les tributaires sont nombreux dans cette région. Le principal affluent a une direction nord-sud et le long des couches orientales qui y conduisent, des couches renversées de terrain crétacé s'étendent sur plusieurs milles de longueur et disparaissent finalement vers le sud sous un dépôt tertiaire. Cette vallée s'est découpée dans un bassin synclinal et on aperçoit les roches qui forment un angle aigu le long de la pente orientale. Un peu plus loin vers l'est, on voit un plissement anticlinal présentant une faille régulière par où s'échappe le pétrole. Les roches qui affleurent dans le voisinage de Muddy Creek sont du Laramie crétacé ; elles s'étendent à l'est sur une certaine longueur. A l'endroit ou coule le pétrole, la couche sédimentaire a subi une telle dislocation qu'il est impossible d'indiquer la constitution géologique exacte sans avoir fait une étude approfondie du terrain. On rencontre aussi des couches de pétrole durci et une grande quantité de matières qui ressemblent à l'asphalte. Il est évident que la couche Laramie est située juste au-dessous de la couche pétrolifère et le bureau du 40e Parallèle ainsi que Ricketts ont émis l'idée que la faille qui s'est produite a amené les couches schisteuses de Benton au même niveau que Laramie. Il m'a été impossible de vérifier l'exactitude de cette opinion.

La géologie du dépôt sédimentaire situé plus au sud me ferait soupçonner que les couches schisteuses qui affleurent à l'est des puits de pétrole de Carter sont très probablement du terrain Hilliard, mais je n'en suis pas certain, car je ne puis, sur ce point, avoir de preuve absolue.

Pour ce champ, comme pour tous ceux du Hilliard, une étude géologique sérieuse s'impose avant qu'on puisse se prononcer en toute assurance sur ces questions.

Quand on fore des puits de pétrole, il est nécessaire de déterminer la situation du grès pétrolifère, si l'on veut procéder avec succès à des travaux plus considérables. Ce sera une besogne ennuyeuse pour les compagnies et qui demandera six mois ou même un an. Ce n'est que lorsque la situation de grès pétrolifère permet de déterminer la profondeur des puits, et non avant, qu'on peut s'assurer une direction intelligente des travaux.

Ce qui ressort des données écrites que nous possédons actuellement, c'est qu'on découvrira au moins deux grès pétrolifères ; à quelle distance se trouveront-ils l'un de l'autre ? c'est ce qu'il est impossible d'évaluer. Ces deux grès donneront des huiles de paraffine : l'une, une variété légère riche en pétrole d'éclairage, l'autre lourde et riche en paraffine.

En dehors de ces pétroles connus, on devra trouver au-dessous du terrain Frontier d'autres couches pétrolifères analogues à celles de Spring Valley et s'étendant sur une longueur de trois à quatre milles à travers une vallée synclinale. Le pétrole provenant de cette source était d'une couleur foncée, presque noire et avait une densité de 21°,5 Baumé.

Cet échantillon avait été longtemps exposé à l'air et ne représente en aucune façon le pétrole brut. Un second échantillon provenant du tunnel d'Aspen avait une densité de 33° Baumé. Ce pétrole brut est une huile de paraffine vert olive, riche en gazoline, en kérosène et qui renferme au moins 10 $^0/_0$ de paraffine. On a commencé à ouvrir un puits et plusieurs autres compagnies se préparent à forer.

Le champ de pétrole de Spring Valley. — Il y a un peu plus d'un an qu'on a pratiqué un puits de pétrole à Spring Valley ; c'est le premier indice qu'on a eu de l'existence du pétrole dans cette région, en dehors des indications fournies par la constitution géologique dont personne n'avait jamais tenu compte. Le plissement de terrain situé le plus à l'est traverse au nord et au sud le comté de Uinta et s'étend du sud de Kemmerer jusqu'à Cumberland et au sud de Spring Valley et de Hilliard. L'axe de ce plissement est à peu de distance à l'est de Spring Valley et il est — du moins à ce que l'on en sait — entièrement recouvert de terrain tertiaire. A la mine de charbon de Spring Valley, exploitée par l'Union Pacific Coal Company, le dépôt Frontier est incliné dans la direction de l'ouest et forme un angle qui varie entre 20° et 30°. Le puits de l'Union Pacific a été creusé à quelque distance à l'est de la mine de charbon et ouvert au-dessous de tous les filons carbonifères.

On a découvert une couche mince de grès pétrolifère à 650 pieds, puis d'autres encore après celle-ci, jusqu'à une profondeur de 1 158 pieds. La plus basse qu'on suppose très épaisse semble renfermer du pé-

(1) Voir *Mercure Scientifique*, octobre 1903, p. 147.

trole en quantité suffisante pour que l'exploitation soit productive. On ne sait rien de la ramification orientale de ce plissement ; mais selon toute apparence elle doit être analogue à la ramification occidentale. Là, cependant, l'exploitation sera moins aisée, car le terrain est presque entièrement recouvert de roches tendres, de terrain tertiaire qui rendent le forage plus difficile.

Les dépôts de grès pétrolifères sont situés au-dessous de la couche Frontier. Ils n'ont pas été étudiés, car on ne leur connaît pas d'affleurements et tout ce que nous en savons vient des ingénieurs qui dirigent les forages. Presque tout ce district est recouvert de Wasatch tertiaire ; en beaucoup d'endroits, cette couche a une épaisseur qui varie entre 300 et 800 pieds.

Ce terrain de production doit être parallèle au plissement anticlinal et situé tout à côté. On ne peut déterminer quelle est son étendue au nord et au sud ; il se peut que ce soit un champ pétrolifère ininterrompu depuis un certain point à l'est de Hilliard jusqu'au nord de Kemmerer.

Il est très probable que le terrain synclinal situé juste à l'ouest de Spring Valley, fournira de l'eau, et les ouvriers employés au forage feront bien de ne pas s'éloigner du plissement, s'ils ne veulent pas risquer de dépasser, en creusant trop bas, la couche de grès pétrolifère ; c'est-à dire qu'ils rencontreraient de l'eau au lieu de pétrole s'ils creusaient dans le terrain de la vallée. Le résultat des derniers essais prouve qu'aucune compagnie ne doit s'attendre à voir le pétrole jaillir, à moins de faire percer le grès pétrolifère plus bas que le niveau atteint jusqu'ici. La qualité de pétrole est telle qu'un petit puits sera d'un bon rapport.

Il y a lieu d'attirer l'attention des capitalistes qui s'intéressent à la question sur les probabilités très grandes de l'existence d'autres grès pétrolifères dans les couches situées au-dessous de la zone actuellement connue. Il est très probable qu'en perçant ces grès, on arriverait à une zone formant comme une espèce de conduit ininterrompu rempli de gaz.

Au-dessous des dépôts de Spring Valley on rencontre à une profondeur considérable la couche de terrain Dakota qui donne, au point de vue du pétrole, les plus belles espérances d'avenir et peut être considéré comme la source la plus importante qu'on ait, jusqu'ici, découverte dans l'Etat.

Les progrès de l'exploitation actuelle sont tout à fait remarquables. Il existe trois ou quatre puits en voie de développement et une compagnie qui est arrivée à presque 2 000 pieds, compte rencontrer le grès pétrolifère à 2 500 pieds environ. Longtemps avant la fin de l'hiver, les essais seront assez avancés pour qu'on puisse en tirer des conclusions certaines au point de vue de la production.

Le pétrole brut est d'une belle couleur verte, il a une densité de 0,8329 (40° Baumé) et a son point d'éclair à 60° F. C'est une huile de paraffine que le raffinage transforme principalement en gazoline, kérosène et paraffine. Le pétrole brut fourni par le premier grès découvert dans le puits de l'Union Pacific avait une densité de 0,8176 (42° Baumé) et renfermait une proportion inusitée de gazoline et de kérosène.

L'analyse dont nous donnons ci-dessous le résultat a été faite par le Dr F. Salathe, directeur chimiste de la Pensylvania Oil Company, à Casper ; elle nous fait connaître les produits commerciaux — les lubrifiants exceptés — qu'on pourrait encore retirer de la substance résiduelle, après qu'on a séparé, par distillation, les huiles légères.

Le pétrole brut, d'un vert olive, a un poids spécifique de 0,8329 à 60° F.

Le pétrole brut à son point d'éclair a une température inférieure à 60° F. Il est surtout constitué par des hydrocarbures de paraffine avec une petite quantité de substances asphaltiques.

La distillation donne des produits commerciaux dans la proportion suivante :

Analyse de pétrole brut provenant de Spring Valley Uinta County, Wyoming

Naphte 60° F. (gazoline et benzine)	27,0
Kérosène blanc, 45° B., point d'allumage 145°, point de combustion 172°.	25,5
Huile pour signaux et grosses lanternes 40° B., point de combustion 300°	7,0
Substance résiduelle lubrifiante	40,5
	100,0

L'essai à froid du pétrole brut correspond à 58° F. et la proportion de paraffine cristallisée qui existait dans la substance résiduelle lubrifiante s'élevait à à 18,5 %.

Terrain pétrolifère Fossil. — C'est le terrain le plus septentrional du comté d'Uinta ; il est situé près de la source de Twin Creek dont il porte le nom. Fossil est la station la plus proche ; mais la route traverse ce terrain à un mille environ des nouveaux puits de pétrole. La vallée de Twin Creek est très large et s'est découpée dans les roches tertiaires ; de chaque côté les escarpements atteignent presque 1 000 pieds. A l'est du terrain une suite de collines assez hautes séparent le bassin de Bear River de celui de Green River et s'étendent du nord au sud sur une longueur de plusieurs milles. A l'endroit où l'Oregon Short Line Railroad traverse ces collines, les agents érosifs des eaux ont enlevé toute la roche tertiaire. Celle-ci reparaît un peu plus loin, vers le nord, au point où les hauteurs s'étendent vers l'ouest, à un mille environ de Fossil station.

A l'est et au sud, les collines sont moins escarpées, mais elles sont formées des mêmes roches tertiaires ; la base est du Wasatch et la partie supérieure est du terrain de Green River. Ce territoire est assez difficile à étudier à cause des vallées et aussi parce que les collines sont presque partout recouvertes de couches tertiaires horizontales.

Près de Twin Creek et à environ 2 milles et demi au sud-est de Fossil station, il existe des sources de pétrole qui donnent une petite quantité d'huile depuis un grand nombre d'années.

Ces sources sont éparpillées sur une ligne de ter-

rain qui correspond à la direction des roches tertiaires sous-jacentes ; elles sont accompagnées d'un léger écoulement d'eaux sulfureuses. Ces sources de pétrole sont situées dans des roches tertiaires ou dans le limon récemment déposé qui recouvre la couche tertiaire.

Dans la partie orientale du terrain et juste au-dessus des sources de pétrole, on remarque un léger affleurement de grès Laramie, D'autres affleurements ont été produits par les eaux de Twin Creek. Ces roches ne renferment d'ailleurs pas de pétrole ; mais elles fournissent des indications précieuses au point de vue de la constitution géologique du terrain. D'après le peu que nous savons sur la géologie de cette région, il existe un plissement anticlinal qui s'étend du nord au sud et traverse la vallée de Twin Creek entre les sources de pétrole et Fossil station. La seule preuve que nous en ayons est l'existence du grès Laramie dans le voisinage des sources de pétrole. Cette couche de grès a son inclinaison dirigée vers l'est. A Hams Hill la même couche a son inclinaison dirigée vers l'ouest. A six milles ouest des sources de pétrole se trouve un noyau central jurassique d'un affleurement anticlinal dont les couches ont une inclinaison nettement orientale. Ceci indique qu'il y a une vallée synclinale entre le système anticlinal de l'ouest et celui qui traverse le district pétrolifère.

De nombreux et profonds forages seront nécessaires pour qu'on puisse déterminer l'axe du plissement, à cause de l'épaisse couche horizontale de terrain tertiaire qui le recouvre.

Dans le voisinage des sources pétrolifères, on rencontre des sources de pétrole qui proviennent évidemment d'une faille dont on ne peut ni déterminer, ni évaluer l'étendue. Il est, par conséquent, impossible de diriger méthodiquement les forages avant d'avoir atteint la couche de grès pétrolifère située probablement dans le terrain Laramie.

Il y a pas mal d'années, en forant un puits près d'un gisement pétrolifère, les ouvriers rencontrèrent, à une profondeur de 250 pieds, du pétrole, du gaz et l'argile tendre. Les engins furent enlevés pour la nuit et quand les ouvriers se rendirent au travail le lendemain matin, ils constatèrent que le treuil était à moitié envahi par la boue. A partir du tubage une masse circulaire d'argile se trouvait constamment refoulée avec le gaz et venait se coller par plaques de tous les côtés. La Compagnie fût donc obligée de suspendre les opérations.

L'automne dernier, deux compagnies commencèrent à forer ; l'une avec un trépan hydraulique, l'autre avec un trépan ordinaire. Le trépan hydraulique rencontra le pétrole à 160 pieds de profondeur dans le terrain Wasatch ; celui-ci était évidemment alimenté par une crevasse dépendant de la faille principale. Le trépan ordinaire rencontra également le pétrole à 600 pieds environ dans la même couche. Dans aucun des deux cas l'inclinaison de la roche n'était suffisante pour permettre à la Compagnie de cesser le forage et de terminer le puits. La couche pétrolifère devait être située bien plus profondément.

Les limites de ce champ ne peuvent être évaluées à l'heure actuelle. Ainsi que dans les autres champs du comté d'Uinta, son plus grand diamètre doit aller du nord au sud et on reconnaîtra, sans doute dans la suite, qu'il communique avec le terrain producteur, soit du côté du nord, soit du côté du sud.

Ce champ, comme tous ceux, d'ailleurs du comté d'Uinta, mérite d'être prospecté sérieusement et la seule question à résoudre a trait à la quantité du pétrole. La qualité est toujours excellente et bien supérieure à celle de la plupart des pétroles bruts qu'on obtient aujourd'hui.

On se rendra compte de la valeur de ce pétrole d'après l'analyse que le Prof. Hosson en a faite sur un échantillon provenant du premier puits.

Analyse du pétrole de Twin Creek sur un échantillon prélevé a une profondeur de 60 pieds

Couleur	Brune.
Poids spécifique	17° Baumé
Eclair	104° C.
Point d'ébullition. . . .	132° C.

	Poids spécifique	Baumé	Point d'éclair	Point de combustion
1. — 100,255 tonnes	0,862	38°	59° C.	75° C.
2. — 255,297 »	0,887	28°	87° C.	109° C.
3. — 297,312 »	0,907	25°	100° C.	126° C.
4. — 312,350 »	0,911	24°	82° C.	126° C.
5. — 350,356 »	0,925	22°	—	—
6. — 356,361 »	0,918	23°	—	—
7. — 361,373 »	0,911	24°	—	—
8. — 373,390 »	0.913	24°	—	—
9. — 390,396 »	solide à 15° C.	—	—	—
10. — 396 t. très peu	—	—	—	—

La plupart de ces produits de distillation renfermaient de la paraffine ; mais par suite de la petite quantité de pétrole à distiller, il a été impossible de doser les produits commerciaux.

LE SULFATE D'AMMONIAQUE
EN ALLEMAGNE

(*Chem. Trade J.*, mai 1903).

Voici les productions de diverses mines :

	1902	1901
	Tonnes	Tonnes
Gelsenkirchen	5 963	4 726
Consolidation.	2 431	2 155
Nordstern	2 197	1 950
Etablissements Friedrich der Grosse.	1 303	1 155
Usine de Bochum	934	886

Ces cinq usines ont à elles seules augmenté la production annuelle de 2 000 tonnes, et il y a encore un grand nombre d'usines et de fours à coke où s'effectue la décomposition des sous-produits.

LES DÉPOTS DE MANGANÈSE DANS LA PROVINCE DE SANTIAGO-DE-CUBA

Par **A.-C. Spencer.**

(*The Engineering and Mining Journal*, 247 (1902).)

Les dépôts de manganèse qui ont été exploités à Cuba sont tous situés dans la province du même nom, vers le sud de l'île.

Le premier minerai fut embarqué en 1887. Il était représenté par un lot de 50 tonnes et, en dépit des mauvaises conditions de transport, le rendement minier s'est élevé, en 1890, à 21 810 tonnes.

A partir de cette époque, jusqu'en 1898, la quantité de minerai extrait fut moindre, mais d'autres bancs manganèsifères furent découverts et d'autres mines furent exploitées avec des succès variés.

Avant la révolution de 1895-1898, l'auteur de cet article avait visité huit mines alors en plein travail.

En 1898, la « *Pompo Mining C°* » reprit ses opérations qu'elle avait abandonnées à cause des grèves de chemin de fer.

Cette compagnie a été le seul producteur de manganèse dans cette région, depuis 1898. Les minerais de la région de Santiago sont des mélanges en proportions variables, d'oxyde de manganèse ordinaire, contenant très probablement de la manganite, de la pyrolusite et de la braunite.

Ces dépôts se trouvent situés au pied et parallèlement à la Sierra-Maestra, entre Guantanamo à l'est et Manzanillo à l'ouest et coincident généralement avec les bassins de drainages du Causa et du Guantanamo.

La structure géologique, entre les latitudes des deux villes nommées ci-dessus, est celle d'un banc dont l'axe serait orienté de l'est à l'ouest.

De « *Cabo crux* » à l'ouest, à Guantanamo à l'est, les roches stratifères qui composent les pentes nord de la Sierra-Maestra s'inclinent sous un angle de 10° à 20° vers le fond de la cuvette occupé par les rivières Cauto, Guaninicum, et Guantanamo, tandis que sur le côté nord de ces bassins, la couche s'élève en suivant la pente de la montagne. Les roches situées sur la crête de la Sierra-Maestra sont grossières, coupées par des brèches d'origine volcanique ; mais sous la pente nord, elles s'enfoncent sous une assise présentant l'aspect de couches de sédiments marins et de tuf volcanique à grains fins, alternativement superposées, qui sont à leur tour couvertes par du basalte et autres dépôts volcaniques.

Cette stratification peut être observée sur la nouvelle route stratégique qui traverse la partie supérieure nord de la chaîne de Santiago-Bay, ainsi qu'à Cristo, où les chemins de fer de Moroto et de Sabanilla traversent la même chaîne, mais dans une brèche profonde.

La mine de manganèse, qui était autrefois exploitée, était située près de la station des « *Das Bocas* », à plusieurs milles à l'ouest des dépôts situés au sud de Cristo et très probablement dans des roches occupant approximativement la même position statigraphique.

Les couches exploitées dans ces mines sont entièrement désagrégées ; elles ont été considérées comme dérivées du tuf volcanique, semblable aux bancs de pyroclastique découverts à proximité.

La roche désagrégée est le plus souvent mélangée en quantité considérable avec du minerai de manganèse ; sa couleur varie du vert au rouge. Elle ne contient pas de matières sablonneuses et est composée de fragments qui ont dû être de forme anguleuse à l'origine.

Dans les dépôts du sud de Cristo, l'épaisseur des filons de jaspe, varie de 15 à 20 pieds et leur longueur atteint plusieurs centaines de pieds.

Le minerai, disséminé très inégalement, remplit les espaces entre le jaspe et la roche et se répand également sous la forme de veines dans les masses de jaspe ou enfin dans la roche décomposée, adjacente au jaspe.

Dans ce dernier cas, le minerai a fréquemment la forme de nodules.

En général, le mode de rencontre est tel, que le minerai et le jaspe semblent avoir été introduits après coup, après la formation de la couche dans laquelle ils ont été trouvés.

D'autres mines de manganèse, et en fait les seules exploitées actuellement, sont situées à environ 3 milles à l'est de la rivière Cristo et à 12 milles au nord-est de la ville du même nom.

Celle près de la rivière comprend le groupe de Boston et la Ysabellita contenant les mines de Popuno.

Limité par le temps, il m'a été impossible de vérifier si tous ces dépôts appartiennent au même âge géologique. Il existe cependant des faits qui semblent corroborer cette opinion.

Celle qui présente le plus grand degré de vraisemblance est la présence d'une bande de pierres calcaires, composée presque entièrement de foraminifères appartenant au type orbitoïde, juste au-dessus de la couche manganifère et cela dans quatre locatés distinctes, séparées les unes des autres par de grandes distances.

En outre dans presque tous les endroits où se trouve la couche dans laquelle le minerai est rencontré, on trouve également, comme il vient d'être dit, du grès désagrégé de couleur vert sombre.

La mine Popuno est exploitée en grand depuis l'hiver de 1898. On y a établi une voie de communication, à partir de la mine. On a achevé dernièrement la route qui part de la mine de Boston, qui pourra être reliée immédiatement avec la Ysabellita.

Vraisemblablement, ce sont ces mines qui, pendant quelque temps, fourniront l'approvisionnement du manganèse, mais il y a à prévoir qu'avec l'achèvement des chemins de fer maintenant en construction à l'ouest de Santiago, d'autres mines d'égales importances pourront être mises en exploitation.

La quantité de minerai dont on pourrait prévoir l'extraction, de n'importe quelle mine, ne sera garantie que lorsqu'on aura établi des routes spéciales amenant le minerai aux lignes de chemins de fer.

LES RESSOURCES EN CHARBON
DANS L'INDE

(*Imperial Institute Journal*, v. VIII, 180 (1902).

Dans une conférence faite à la section indienne de la Société des Arts, le professeur W. R. Dunstan parle de l'importance d'un approvisionnement bon marché et inépuisable de charbon dans l'Inde. Il signale, à ce sujet, le rapide essor de l'exploitation houillère de ce pays.

En 1880, le débit a dépassé 1 000 000 de tonnes. En 1900, il s'était élevé à 6 000 000 de tonnes dont 5 000 000 fournies par les mines du Bengale.

Le commerce d'importation et d'exportation sont absolument satisfaisants, car tandis qu'entre 1885 et 1895 les importations varient entre 600 000 tonnes et 800 000 tonnes par an ; en 1900, elles ont diminué de 127 318 tonnes.

En 1892, les exportations s'élèvent à 15 620 tonnes, en 1900, à 541 445 tonnes. Le signe le plus certain de prospérité de l'industrie est l'augmentation de consommation intérieure et il n'y a pas de doute qu'avec l'achèvement des chemins de fer, dans quelques années, on constatera un rapide développement des houillères, et, par conséquent, des industries qui s'y rattachent.

Dans la partie ouest de la péninsule indienne, les couches carbonifères appartiennent aux terrains tertiaires ou crétacés, mais, excepté en Assam, les lits crétacés sont généralement pauvres en charbon.

La superficie totale des terrains houillers de la péninsule étaient estimées il y a quelques années à 35 000 milles carrés et comme les veines sont souvent d'une extraordinaire épaisseur, il est clair que l'Inde possède des ressources capables de faire face à tous les besoins et pour un temps indéfini.

Terrains houillers du Bengale.

Les principaux terrains houillers de cette province sont ceux de Karharbari (Giridih), Ranigani, Sheria et Karanpura.

En 1000, on comptait 238 houillères. Le terrain carbonifère de Karharbari a une superficie de 8 milles carrés, et était estimé contenir, d'après le Dr Saise (en 1880), 136 000 000 de tonnes de charbon.

La veine la plus importante est celle qui se trouve au point le plus bas ; elle a une superficie de 7 milles carrés et une épaisseur variant entre 12 et 30 pieds.

Les houillères sont desservies par la Compagnie des chemins de fer de l'Est indien qui est propriétaire d'une partie du terrain exploité.

Le terrain houiller Ranigan-Barakar est situé à environ 130 milles de Calcutta, et s'étend vers l'Ouest le long de la vallée de la rivière la Damuda couvrant une superficie de 500 milles carrés. La quantité de charbon est estimée à 14 000 000 000 de tonnes. Les veines sont très épaisses.

La Jheria est à 16 milles à l'ouest de Ranigani. Cette mine est reliée avec le chemin de fer de l'Est indien par des embranchements allant de Jheria à Kastragarh. Le terrain offre une superficie d'environ 200 milles carrés et la quantité de charbon est estimée à 864 000 000 de tonnes.

A 2 milles, à l'ouest, se trouve le Bokaro dont la superficie égale 220 milles carrés, et peut contenir environ 1 500 000 000 de tonnes. Plus loin, à l'ouest, le long de la vallée de la Damuda, sont situés les terrains houillers de la Karanpura.

La partie nord offre une aire de 472 milles carrés, et est estimée contenir 8 750 000 000 de tonnes.

La partie sud peut contenir 75 000 000 de tonnes.

Ni le Bokaro ni le Karanpura n'ont été exploités.

Beaucoup d'autres terrains de moindre importance sont signalés dans la province du Bengale.

Le charbon du Bengale contient en moyenne 60 °/0 de charbon pur et 10 °/0 de cendres.

Le charbon tendre de la série Ranigani-Barakar ne fournit pas un bon coke, mais ceux de Giridih et Jheria, lorsqu'ils sont lavés et brûlés en vase clos, donnent un coke dur, contenant 10 à 12 °/0 de cendres.

Dans les provinces centrales, en 1900, il existait huit houillères en travail, dont le débit s'élevait à 172 842 tonnes. Les principaux terrains sont le Mohpani et le Warora.

Le Mohpani est situé à moins de 100 milles de Sabulpore et de 322 milles de Allahabad ; il est exploité depuis quelques années. Sa superficie et son débit sont de peu d'importance.

Le Warora a une superficie de 426 acres, et on estime sa richesse à 20 000 000 de tonnes. Les veines sont d'épaisseurs variables, dépassant 13 pieds. Situés dans la vallée de la Wharda, près de la Warora, se trouvent les gisements du Ghugus et du Wun, actuellement non exploités. Warora est à 120 milles de Nagpur et à 500 milles de Bombay par chemin de fer.

Dans l'Inde centrale, le seul terrain houiller exploité est celui d'Umaria, situé à l'est de la province, à une distance de 34 milles de Katni, et relié à la ligne Great-Indian-Peninsular. Superficie 3 milles carrés. Richesse présumée : 280 000 000 de tonnes.

D'autres terrains, tels que le Sohagpur Korar et Johilla, sont bien connus pour receler des quantités considérables de très bon charbon.

Dans les Etats de Nizam tout le charbon est tiré des terrains de Singarani où, en 1900, cinq houillères étaient en exploitation, produisant 469 291 tonnes.

Le Nizam est situé dans la vallée du Godaveri, — superficie 8 milles carrés. Il existe plusieurs bancs dont un a 40 pieds d'épaisseur. Commerce considérable avec Bombay et Madras.

Dans le Raitputana, il existe une mine où l'on a exploité un dépôt très épais de charbon brun.

Le rendement, en 1900, était de 9 250 tonnes.

Dans le Beloutchistan il y avait, en 1900, neuf houillères en exploitation qui travaillaient le charbon dans les couches tertiaires.

A Khost, les veines sont de 6 pouces à 2 pieds 1/2 d'épaisseur.

Dans le Pimjah, en 1900, deux houillères étaient en travail avec un débit de 74 083 tonnes.

Dans les mines de Dundot, les veines exploitées sont de deux à trois pieds. Le charbon est probablement tertiaire et se trouve dans beaucoup de localités à la hauteur des bancs de sel ; à l'extrémité Est desquels se trouve situé le Bhaganvala que l'on estime contenir 1 000 000 000 de tonnes.

Les mines les plus importantes sont celles de Makum, dans le district de Lakimpur. Les veines ont une épaisseur de 75 à 100 pieds, et sont évaluées à 18 000 000 de tonnes, dont la houille contient une très faible quantité de cendres et constitue le meilleur charbon indien.

Le Cherrapunji est situé sur la crête de la chaîne de montagnes le Khasia. Sa superficie est un peu moindre d'un mille carré. Débit probable : 1 000 000 de tonnes. La production, dans toute la province, en 1900, est évaluée à 216 736 tonnes. A Bierma, en 1900, une houillère était seulement en activité ; elle était connue sous le nom de Letkokbin. Elle est située à l'ouest, sur la rive du Irrawaddy, à 60 milles de Mandalay. Les veines ont 4 à 5 pieds d'épaisseur. Le charbon est compact et dur. Production en 1900 : 10 228 tonnes.

Au sujet de la qualité du charbon indien, l'auteur a établi que, en tenant compte de tous les défauts constatés dans ce charbon, on peut dire qu'il est de 27 à 30 % inférieur au charbon anglais moyen du même type.

Lorsque les chargements du meilleur charbon indien ont fait leur apparition sur les marchés étrangers, ils ont concurrencé avec succès les charbons anglais et japonais ; mais d'après les rapports des Compagnies de transport, il résulte que le charbon indien ne convient pas pour l'usage des messageries ; surtout en ce qui touche la question vitesse ; s'il s'agit des bâtiments de transport, où la vitesse a une importance secondaire, son emploi est tout indiqué à cause de son bas prix comparé à celui du charbon anglais.

C'est ainsi que pour les steamers qui font le service de l'Océan indien, c'est toujours le charbon indien qui est brûlé pour le service entre Suez et Singapour.

Le charbon d'Assam paraît être le meilleur, ainsi que celui de Desherghur (Bengale).

Jusqu'en 1897, le charbon gallois fut d'abord employé sur les chemins de fer de Ceylan, mais après l'effrayant accroissement de prix, les charbons indiens furent largement mis à contribution, bien qu'ils aient donné des mécomptes dans la chauffe à cause de la grande quantité de cendres produite. En somme, leur emploi avait diminué les dépenses dans une forte proportion.

Une des premières Compagnies maritimes dit que d'après l'expérience faite avec les charbons indiens la consommation peut être estimée à 25 % au-dessus des charbons gallois.

Le charbon indien, dans d'autres expériences, était employé en mélange avec des charbons supérieurs et était généralement mélangé dans la proportion de 2/3 de gallois pour 1/3 d'indien. Les résultats furent médiocres ; le charbon indien étant, au point de vue pratique, le pire de tous ceux avec lesquels on pouvait le comparer.

En général, la qualité d'un charbon est fortement dépréciée par les matières terreuses avec lesquelles il est mélangé ; de ce chef, il y a eu une amélioration notable, aussi a-t-il pu tenir son rang sur le marché.

En résumé, la valeur du charbon indien pour steamers et locomotives est assez bonne.

En 1900, près de 90 000 personnes étaient employées dans les mines de charbon. La moyenne des salaires pour le travail souterrain était d'environ 1 1/4 de roupie par semaine. Les indigènes forment la presque totalité des travailleurs. Les mines sont possédées par des Compagnies associées ; généralement ce sont des Compagnies de chemins de fer.

Le prix du charbon indien est probablement le plus bas du monde entier ; il atteint souvent 2 roupies la tonne.

Le prix de gros dans le Bengale était, en 1900, de 4 sch. 6 p. la tonne, contre 4 sch. 2 p. dans les années précédentes.

Le prix de gros pour le charbon d'importation à Calcutta était de 32 sch. 1 p. la tonne.

Les terrains houillers du Karharbari sont principalement exploités par trois compagnies : la *Raniganі Coal Association*, la *Bengal Coal C°* et le *East indian Railway*.

Le mode de travail est le même dans tout le Bengale.

Les heures de travail sont de 6 heures du matin à 6 heures du soir et quelquefois plus tard selon les nécessités.

On ne travaille guère que quatre jours par semaine ; il en résulte que le rendement par mine est bien au-dessous de celui des mines anglaises. Toute la famille du mineur travaille avec lui.

Le charbon est extrait d'après le système des piliers. La plus grande partie des cultivateurs travaillent à la terre pendant la saison des pluies, et descendent à la mine pendant la saison froide (octobre-juin).

L'extraction est payée par contrat au chariot ; le prix varie généralement de 7 à 8 annas pour le gros charbon, et de 1 1/2 à 1 3/4 par tonne pour le petit charbon.

Le charbon est piqué à la main. Il présente quatre grosseurs : 1° Plus fort que 2 pouces cubes pour machines à vapeur ; 2° la blocaille, plus fort que 3/4 de pouce cube ; 3° 1/4 de pouce cube pour la forge ; 4° plus petit ; ce sont les poussières.

A Warora (provinces centrales), où 100 000 tonnes sont extraites annuellement par action directe de deux machines à 200 pieds de profondeur, on emploie identiquement le système anglais. Les femmes ne sont pas employées dans le travail souterrain qui est divisé en trois poses de 8 heures chacune.

Les couches qui sont de 8 à 12 pieds d'épaisseur

sont exploitées par galeries de 12 pieds de large, 6 pieds de haut, en laissant un plafond de 40 pieds de surface entre chaque pilier.

Chaque houillère possède six puits variant de 100 à 250 pieds de profondeur. Tous les puits sont munis de voie de déchargement en relation avec une ligne de chemin de fer.

Au sujet du transport par voie ferrée, la Commission de l'Association des mines indiennes considère que le transport du charbon se fait par un système défectueux. Les défauts signalés sont : 1° insuffisance de stock roulant; 2° fret trop élevé; 3° insuffisance de moyens de déchargement à Calcutta, port d'embarquement.

Pendant les six dernières années, le charbon transporté par la Compagnie Eastern Indian a presque doublé.

En 1893, il était de 2 926 330 tonnes, et 2 874 697 pour la première moitié de 1901. Le nombre de wagons s'est élevé de 9 468 à 14 759. La capacité de transport a augmenté de 50 % qui correspond à l'augmentation du trafic.

Le dernier point traité est celui relatif à l'utilisation des poussières de charbon. Plusieurs variétés de charbon indien sont susceptibles de se désagréger, et beaucoup de ces variétés, qui sont sans emploi, pourraient être employées à la fabrication des agglomérés ou bien à celle du gaz à l'eau.

Le caractère bitumineux de ces charbons indique qu'ils doivent être propres à ce dernier emploi.

L'auteur conclut en attirant l'attention sur l'importance qu'il y aurait à établir des communications avec les provinces ouest du Bengal et les provinces centrales de l'Inde. Egalement sur le grand avantage qui en résulterait pour Madras et le sud de l'Inde où le charbon est rare ou même n'existe pas.

Cet exposé est tiré d'une publication officielle du bureau de l'Inde publié par la section indienne *Imperial Institute.*

DIVIDENDES MOYENS

PAYÉS EN ALLEMAGNE POUR DIVERSES INDUSTRIES CHIMIQUES

(*Cons. Reports*).

	Dividendes moyens	
	1901	1902
Verreries et porcelaines	12,93	12,98
Produits chimiques	10,43	10,39
Métallurgie et Mines	9,66	7,73
Fabriques de sucre	10,88	7,64
Brasseries	9,40	8,86
Industries textiles	2,91	4,69
Ciment	5,24	4,51
Papeteries	8,76	8,76

LA PRODUCTION DU BROME

AUX ÉTATS-UNIS

Il n'y a pour ainsi dire aucun changement à signaler dans la production du brome aux Etats-Unis en 1902.

Le procédé employé pour l'extraction est celui de Down décrit dans le brevet américain 714 160 du 25 novembre 1902.

La production par Etat est ainsi répartie :

Michigan, 226 452 livres ; Ohio, 100 491 ; Pensylvanie, 93 575 ; Virginie de l'Avent, 93 375, soit un total de 513 890 livres d'une valeur de 128 472 dollars.

EXPORTATION MINIÈRE DU PORTUGAL

(*For. off. Annual Series*).

	1902		1901	
	Tonnes	Valeur en livres sterl.	Tonnes	Valeur en livres sterl.
Antimoine	54	344	126	550
Plomb	1 723	3 450	328	2 040
Cuivre	443 647	199 170	489 869	193 800
Fer	25 673	11 520	21 359	10 150
Manganèse	1 235	520	—	—
Divers	878	5 670	3 960	4 390

LA PRODUCTION DU SOUFRE EN ITALIE

Années	Tonnes	Valeur en dollars
1897	488 676	8 680 800
1898	494 278	9 368 268
1899	554 638	10 392 415
1900	535 522	10 212 903
1901	572 106	10 734 192

La Sicile a exporté les quantités suivantes :

	1901	1902
	Tonnes	Tonnes
Etats-Unis	144817	168920
France	74394	67634
Italie	74516	45601
Royaume-Uni	22464	25475
Grèce et Turquie	21702	20499
Portugal	11325	12842
Russie	15110	17294
Allemagne	23448	25908
Autriche	18842	19085
Espagne	2979	—
Belgique	7471	12322
Hollande	10848	8648
Suède, Norvège et Danemark	24486	24918
Divers	9887	18171
	462299	467317

LE PÉTROLE EN RUSSIE D'ASIE

(*Bd. of Trade J.*, mai 1903).

On a récemment découvert de riches gisements de naphte dans le Territoire de Fergham près du chemin de fer de l'Asie Centrale.

BIBLIOGRAPHIE

Analyse chimique et bactériologique des Eaux potables et minérales. — *Epuration des eaux.* — *Législation*, par F. Baucher, pharmacien principal de la Marine en retraite. — Vigot Frères Editeurs, 23, place de l'Ecole de Médecine, Paris. Un volume 1-18 avec 16 figures, cartonné. . . 7 fr.

Ce livre s'adresse non seulement aux chimistes et bactériologues de profession, mais encore aux médecins, pharmaciens, vétérinaires et ingénieurs, appelés à traiter les questions d'hygiène dans lesquelles l'eau joue souvent un rôle prépondérant.

La *première partie* : « Généralités », est remplie d'aperçus nouveaux sur la formation, la valeur relative, le captage et la protection des sources.

La *deuxième partie*, très développée, comprend la description des moyens d'analyses les plus précis employés dans les laboratoires où l'on s'occupe spécialement de l'analyse des eaux. Toutes les méthodes d'investigation : physiques, chimiques, micrographiques, bactériologiques et physiologiques, sont soigneusement passées en revue par l'auteur, qui y ajoute à chaque instant des remarques importantes résultant de sa pratique personnelle. Toutes ces méthodes sont envisagées comme complément indispensable les unes des autres, en indiquant les acquisitions positives à attribuer à chacune d'elles.

Le chapitre des conclusions et interprétations des résultats analytiques est fort intéressant. L'auteur nous montre comment, avec les données d'une analyse bien conduite, on peut arriver à conclure à l'existence de tares anciennes, et à indiquer le degré de sécurité qu'il faut accorder à une eau dans l'avenir : et cela, beaucoup plus sûrement qu'en partant d'hypothèses géologiques démenties à chaque instant par les faits.

Cette dernière partie de l'analyse des eaux potables est complétée par quelques indications sur la recherche spéciale des infiltrations suspectes dans l'eau des puits, sur leur désinfection pratique, ainsi que celle des canalisations et réservoirs ; enfin par des considérations sur l'eau en brasserie.

La *troisième partie* résume nettement l'état de nos connaissances sur l'analyse des eaux thermo-minérales, leur mode d'action, etc.

La *quatrième partie* comprend l'épuration des eaux à domicile et en grand. L'auteur indique avec soin les avantages et les inconvénients de chaque procédé et termine par des notions techniques sur l'épuration des eaux industrielles.

La *cinquième partie*, qui finit l'ouvrage, renseigne sur le régime des eaux d'après les lois en vigueur : 8 avril 1898 et 15 janvier 1902 sur la santé publique exécutoire depuis le 19 février 1903 ; donne le questionnaire relatif au programme d'instruction des projets d'amenée d'eaux potables dans les villes et les communes, ainsi que celles relatives aux formalités à remplir pour obtenir l'autorisation d'exploiter les eaux minérales françaises et étrangères ; ensuite, la composition et le fonctionnement du Comité consultatif d'hygiène publique d'après le décret du 18 décembre 1902, inséré à l'*Officiel* du 20 février 1903.

En résumé, on trouve réunis dans ce livre une foule de documents analytiques et extra-analytiques, qui condensent d'une manière très heureuse et souvent originale, la question si importante de l'eau.

L'industrie des Cyanures. — *Étude théorique et industrielle.* — par R. Robine et M. Lenglen ingénieurs-chimistes. Un volume grand in-8° de l'*Encyclopédie industrielle*, fondée par M. C. Lechalas, inspecteur général des ponts et chaussées, contenant 464 pages et 25 figures. Edité par Ch. Bérenger éditeur, 15, rue des Saints-Pères, Paris. Broché, prix 15 francs.

L'ouvrage présenté par MM. Robine et Lenglen est un ouvrage d'ensemble sur la question si attrayante de la fabrication industrielle des cyanures.

On sait en effet que depuis quinze années environ cette industrie a pris un essor remarquable et qu'elle est passée d'une production annuelle presque insignifiante à un chiffre de 12 600 tonnes (chiffre donné par M. Beilby au congrès de Berlin, 1903) . Actuellement même l'accroissement de la fabrication a amené sur le marché une surproduction assez notable. Le temps aidant il se produira naturellement un équilibre qui permettra aux seuls procédés vraiment industriels de pouvoir exister avantageusement.

Devant ce développement il n'était pas sans intérêt de passer en revue les nombreux genres de procédés imaginés pour obtenir du cyanure de potassium : c'est là le début de l'ouvrage de MM. Robine et Lenglen.

Les auteurs en publiant leur étude ont de plus très heureusement comblé une lacune qui existait dans la bibliographie française puisqu'il n'avait jusqu'à ce jour, paru aucun ouvrage similaire. La place de ce volume est-elle de ce fait toute indiquée dans les bibliothèques des hommes de science comme des industriels et en général de tous ceux qui s'intéressent à l'industrie chimique.

L'ordre adopté dans cet ouvrage est le suivant :

La première partie traite de la chimie du cyanogène et de ces dérivés et nous signalerons dans cette partie des données thermochimiques très intéressantes sur les composés cyanés.

Dans la deuxième partie les auteurs ont tracé un tableau aussi exacte qu'il est possible de le faire de l'état actuel du commerce des cyanures.

La troisième partie est de beaucoup la plus importante ; elle en est également la plus intéressante puisqu'elle s'occupe des modes de fabrication des composés cyanés. Tour à tour les cyanures les ferrocyanures, ferricyanures, sulfocyanures, divers autres composés cyanés sont étudiés et chaque mode opératoire est décrit avec force détails. On peut ainsi se rendre compte, en parcourant les nombreux procédés que les auteurs ont mentionné, de l'effort intellectuel qui a été accompli par les chercheurs et les inventeurs dont, beaucoup malheureusement, n'ont pas eu la chance de voir leurs recherches couronnées de succès.

Enfin, et pour compléter leur ouvrage, les auteurs

ont dans une quatrième partie étudié les applications (l'application principale devrait-on dire) des cyanures, le traitement des minerais d'or.

Il convient de citer également la très heureuse idée des auteurs d'avoir réuni à la fin du volume en une série de tableaux, tous les renseignements numériques physiques, chimiques, thermochimiques, concernant les cyanures, ce qui permet au lecteur d'avoir immédiatement à sa portée les documents dont il pourrait avoir besoin.

Jahrbuch für das Eisenhüttenwesen.—(*Supplément à Stahl und Eisen*). Compte rendu des progrès dans toutes les branches de la sidérurgie en l'année 1901, rédigé sous les auspices du *Verein deutscher Eisenhüttenleute*, par Otto Vogel. 2e année, Düsseldorf, 1903, chez A. Bagel.

Le but de cet agenda est indiqué dans la préface de la deuxième édition présente par la citation : The next best thing to knowing a thing is to know where it can be found when wanted : (la meilleure chose à connaître prochainement est de savoir où elle peut être trouvée quand elle manque). Il faut présenter au spécialiste un coup d'œil sur toute la littérature de l'année et le mettre en état de trouver ce qui, pour lui, a de la valeur, sans fatigue et rapidement. Il saura apprécier la valeur du service rendu à la masse celui qui a eu à chercher à ramasser des documents sur un sujet donné ; il pourra se rendre compte du travail acharné et long que cela a demandé à l'auteur de cet agenda qui, avec une connaissance critique de la question et en suivant un plan bien élaboré, a dû choisir dans les publications spéciales et les réunir dans un espace restreint (464 pages). Cette circonstance seule pourrait donner la valeur de l'ouvrage.

L'auteur ne s'est pas borné à donner en bloc les titres seuls, mais il a résumé aussi en quelques mots le contenu des mémoires les plus intéressants ; dans certains cas des figures et un extrait plus développé concernant des choses qui n'avaient pu trouver place dans *Stahl und Eisen* sont venus compléter l'ouvrage. L'agenda est un complément et non un abrégé de *Stahl und Eisen*.

Par son étendue et le classement méthodique de son contenu, renfermant une table, faite avec soin, des matières et des auteurs, il constitue un agenda riche en documents, non seulement pour les spécialistes désireux de se tenir au courant, mais aussi pour les ingénieurs dans la pratique du métier qui sont habitués à ne jeter les yeux que sur le cercle étroit de leur propre activité. On peut suivre les progrès et les découvertes et tirer parti de ces renseignements.

Bulletin du Laboratoire d'essais mécaniques, physiques, chimiques et de machines du Conservatoire national des Arts et Métiers, Paris, Librairie polytechnique Baudry, Ch. Béranger.

L'Allemagne nous avait précédés dans l'établissement de laboratoires officiels et l'on pourra se faire une idée de leur agencement et de leur importance en se reportant au *Mercure scientifique*, 1902, p. 19. Le laboratoire du Conservatoire des Arts et Métiers, inauguré officiellement au mois de juillet dernier, correspond aux diverses Versuchs-Anstalt de Berlin. Tout comme les établissements prussiens, il publie un bulletin de ses travaux et le premier numéro est consacré à la description de l'outillage et de l'organisation des différents services. Cette description rédigée par M. Pérot, le directeur, explique le but suivi par les créateurs du laboratoire et donne une énumération minutieuse de ses ressources comme matériel d'expérience et de ses attributions. Les numéros suivants seront consacrés à des articles de fond formés par les comptes rendus des essais effectués dans le laboratoire.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

(*Mercure Scientifique*, p. 9)

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, BUSSIÈRE

DÉCEMBRE 1903

LE MERCURE SCIENTIFIQUE

MÉMORIAL DE CHIMIE INDUSTRIELLE, DE PHARMACIE ET D'HYGIÈNE

(COMPLÉMENT DU *MONITEUR SCIENTIFIQUE*)

Prix du numéro : 50 c. — Pour un an, France : 5 fr. — Etranger : 6 fr.

Direction et Administration : 12, rue de Buci, Paris.

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DE NOVEMBRE 1903

DE LA

MÉDECINE SCIENTIFIQUE

Prix : Pour un an, France, 6 fr. — Etranger, 7 fr.
Pour les abonnés du *Moniteur Scientifique*, 5 fr.

DIRECTEUR :
G. QUESNEVILLE
DOCTEUR ÈS SCIENCES, DOCTEUR EN MÉDECINE
Professeur agrégé à l'Ecole de pharmacie

SOMMAIRE

DU

NUMÉRO DÉCEMBRE 1903

DU

MERCURE SCIENTIFIQUE

L'INDUSTRIE AURIFÈRE EN SIBÉRIE

Par **M. H. L. Geissel.**

(Mining and Metallurgy)

L'exploitation de l'or est l'industrie prédominante en Sibérie. A l'époque où l'industrie aurifère de l'Oural pénétrait jusqu'aux limites extrêmes septentrionales, l'existence de l'or était inconnue en Sibérie et c'est seulement en 1821 que des particuliers en découvrirent dans les montagnes situées entre le Toma et l'Iénisėi, dans le bassin du fleuve Kiya. Pendant quelque temps tous les efforts des chercheurs d'or se concentrèrent dans ce district.

En 1836, ils dirigèrent leurs prospections plus loin vers l'Est dans le contrefort de la chaîne des monts Sayansk jusqu'à la limite des provinces de l'Ieniséi et d'Irkoutsk. C'est là, sur les rives du fleuve Birusa qu'on découvrit des gisements d'or dans les endroits les plus sauvages et les plus inaccessibles. Mais l'activité des mineurs dont le nombre augmentait sans cesse ne se borna pas longtemps au bassin de la Birusa. Un des plus hardis s'avança vers le Nord jusqu'au fleuve Toungousk; beaucoup d'autres le suivirent. En 1840, on découvrit entre le Verkhnaya et Podkamennaya Toungouski un grand nombre de riches gisements aurifères constituant une source plus importante que toutes celles connues jusque là. Les prospections furent poussées de plus en plus loin vers l'Est et en 1849, on commença à exploiter les gisements d'or du bassin d'Olekminsk dans la province de Iakatsk. En 1874, l'industrie de l'or prit naissance dans la région de Bargouzinsk dans les province du Transbaïkal. Dans la région minière de Nerchinsk, l'exploitation de l'or est entre les mains du Gouvernement depuis 1832. Des particuliers obtinrent d'abord la permission de faire des prospections d'or en 1864 et commencèreut à en user en 1865.

Dans la province du littoral, les prospections d'or furent permises en 1866 et commencèrent en 1878 dans la province de l'Amour. Enfin, c'est seulement de 1875 que date la découverte de gisements aurifères dans le bassin des Tributaires du fleuve Boureya, affluent de gauche de l'Amour.

Actuellement l'industrie aurifère en Sibérie s'exerce sur une vaste étendue de territoire et on exploite l'or dans les bassins de l'Obi, de l'Iénisėi (avec le Baïkal) de la Lena et de l'Amour jusqu'aux confins de toutes les provinces et de tous les gouvernements de la Sibérie. Les centres producteurs sont situés le long de l'Obi de l'Iénisėi et de la Lena et sont compris dans les bassins des fleuves venant de l'Est c'est-à-dire suivant la pente occidentale des chaînes de montagnes qui s'étendent des montagnes qui bordent l'océan arctique au sud jusqu'aux terres basses de la Sibérie septentrionale. Il n'y a que de rares exceptions.

Les gisements aurifères des différentes parties de la Sibérie sont situés à des altitudes différentes au-dessus du niveau de la mer, mais d'une manière générale cette altitude ne dépasse pas 2000 pieds ; la hauteur des chaînes de montagnes est deux ou trois fois plus grandes. Dans la chaîne de Kousnets Alatau la hauteur des montagnes varie entre 5000 et 6000 pieds et les gisements aurifères deviennent de plus en plus petits et de plus en plus pauvres à mesure que la chaîne de montagnes avance vers le Sud.

En dehors des 45 000 mineurs employés dans les mines mêmes, l'industrie aurifère de Sibérie occupe une très nombreuse population pour le transport des marchandises dans les mines et autres travaux auxiliaires. Elle favorise aussi indirectement le développement de l'agriculture dans les districts agricoles voisins et fournit à leurs produits un débouché avantageux.

L'extraction du sable aurifère se fait en même temps que le lavage ; mais dans les mines situées sous terre, on prépare le sable en vue du lavage pendant l'hiver. Les expériences touchant l'application de la méthode hydraulique d'exploitation n'ont pas donné de résultats satisfaisants et il est peu probable que cette méthode soit adoptée plus tard dans les entreprises minières en Sibérie, à cause de la répartition irrégulière des propriétés où l'on exploite l'or, qui rend impossible l'installation de grands réservoirs d'eau ; la pression étant insuffisante, le procédé hydraulique devient impraticable.

La force motrice nécessaire aux machines employées pour l'extraction de l'or est généralement fournie par des roues mues en-dessus. L'eau est amenée dans les laveurs soit par des canaux ou des conduits en bois appelés « splotka ». Les constructions pour l'alimentation d'eau sont très bien faites, avec une légèreté et une solidité particulières ; les bois de charpente qui supportent les conduits atteignent, par endroit, 40 et 50 pieds. On amène généralement l'eau dans les canaux ou conduits en captant partiellement les ruisseaux ; il n'est pas nécessaire d'accumuler l'eau dans des réservoirs puisque, presque partout, l'eau courante est en abondance. Dans les mines d'or du district d'Olckminsk et du bassin de l'Amour on emploie souvent des machines portatives, surtout lorsqu'il n'y a pas assez d'eau pour les moteurs hydrauliques.

Actuellement le lavage au sable aurifère, sur une grande échelle, est fait surtout à l'aide de cylindres et on ne traite dans des auges que le sable qui renferme une grande quantité d'argile. Dans des cas assez rares et dans des conditions particulièrement favorables, lorsque, la surface du sol est suffisamment inclinée et le sable facile à laver, on fait des excavations à la main et on jette le sable dans une auge où il est ensuite lavé. Cette méthode connue sous le nom de procédé de Pakoulersk est une modification du procédé laveur américain.

Il y a quelques années la méthode de lavage par les vannes a été introduite dans l'Oural ; l'usage de l'outillage spécial à cette méthode connu sous le nom de « koulibinka » commence peu à peu à s'introduire en Sibérie.

Les premières machines employées en Sibérie pour laver les sables aurifères consistaient en auges et en

cylindres en bois avec des attaches intérieures. Les premières auges et cylindres lavaient de 3 000 à 5 000 livres de sable par jour ; mais à mesure que l'industrie se développait, ils furent reconnus insuffisants ; leurs dimensions furent augmentées et leur construction perfectionnée.

Tous les cylindres employés actuellement en Sibérie appartiennent à un seul type et ne diffèrent que par leurs dimensions. Chaque cylindre consiste en un tamis conique à mailles de un demi pouce. Ces orifices sont de même grandeur dans toute l'étendue du cylindre et ménagés à la manière d'un feu d'échecs. Le cylindre est fait d'une plaque de tôle forte d'un quart de pouce d'épaisseur. Le revêtement intérieur des cylindres consiste généralement en bandes de fer placées sur champ.

Les cylindres sont mis en mouvement au moyen d'un appareil spécial, actionné par des moteurs hydrauliques ou des machines portatives. La longueur des cylindres varie entre 10 et 17 pieds ; les plus petits diamètres varient entre 3 1/2 et 4 1/2 pieds et les plus grands entre 4 et 7 pieds. Au-dessous des cylindres se trouve un plan incliné dont la partie supérieure est divisée en plusieurs compartiments par des traverses de bois longitudinales sur lesquelles se trouvent des « riffles » transversales pour retenir l'or.

Les particules plus fines sont retenues au moyen de drap ou de broussailles placés sur le plan incliné. La longueur de ce plan incliné ou vanne est de 30 à 40 pieds et l'inclinaison en est généralement assez raide. L'eau qui sert à laver le sable est introduite dans le cylindre à l'aide de plusieurs tuyaux, quelquefois au nombre de 14, qui distribuent l'eau dans les différentes parties du cylindre. L'eau et le revêtement intérieur du cylindre écrasent le sable ; le gravier ne passe que du côté du bout large et le limon passe dans la vanne par les orifices du cylindre. Le sable lavé, le gravier et les résidus tombent par des trappes spéciales sur des chariots ou trucks et sont déchargés dans des remblais. Les machines à cylindres sont simples ou doubles. Actuellement un cylindre peut laver par jour de 40 000 à 50 000 livres de sable léger ou 25 000 à 30 000 livres de sable pâteux et argileux. L'or des vannes est recueilli deux fois par jour et subit une concentration préliminaire sur des appareils dits « américains » ou bien il va directement aux tables à lavage où il est débarrassé de toutes les matières étrangères.

Les sables pâteux ne se lavent pas bien dans les cylindres, c'est pourquoi leur traitement nécessite d'autres arrangements. Le dispositif le plus ordinaire consiste en un plateau de 8 1/2 à 16 pieds de diamètre et dont le rebord a un pied de hauteur ; il est recouvert d'un tamis dont les trous ont un diamètre de 1/2 à 3/4 de pouce. Le sable jeté sur le tamis subit un frottement au moyen de plusieurs rangées de patins de fer ; il est ensuite lavé à l'eau. Sous l'action combinée des patins et du courant d'eau, le sable subit une friction et les particules les plus fines passent à travers le tamis et tombent sur la vanne comme cela se passe avec les cylindres. De temps en temps on fait passer le gravier qui reste sur le tamis par des orifices spéciaux. On peut laver sur ces plateaux de 15 000 à 20 000 livres de sable par jour. Dans les deux modes de traitement on a toujours soin d'avoir une petite quantité de mercure près de la partie supérieure de la vanne afin de recueillir les petites particules d'or.

Le « Koulibinka » est composé de deux vannes parallèles sur lesquelles le sable est lavé dans un courant d'eau. Le sable et l'eau entrent ensemble dans la vanne principale ; la largeur de cette vanne varie entre deux ou trois pieds selon la quantité d'eau et l'importance du lavage. Son inclinaison est de 5 à 7 pouces par « sagène ». Le fond de la vanne est entièrement recouvert par un grillage de fer qui facilite le lavage du sable en arrêtant l'or, l'amalgame et le « schlich ». Des rainures transversales d'une largeur de 5 pouces sont recouvertes d'un tamis en fer dont les mailles sont espacées d'un pouce. Ces rainures existent tout le long du laveur à des intervalles de 12 à 14 pieds.

Le gravier fin et l'eau traversent ces grillages et passent dans un petit conduit incliné pour tomber dans une seconde vanne parallèle à la première mais à un niveau plus bas. Cette vanne est également recouverte d'un grillage en fer qui retient l'or et l'amalgance. Dans sa partie supérieure, la vanne a une largeur de 1 1/2 pied à 2 pieds et une inclinaison uniforme de 3 1/2 pieds par sagène (7 pieds). La seconde vanne s'élargit un peu vers le fond à mesure que la quantité de sable qui passe par les traverses de la première vanne augmente. La première vanne au contraire est plus large dans sa partie supérieure. Dans les deux vannes, la quantité d'eau peut être au besoin augmentée selon l'état de division du sable. Le premier laveur se termine par un tamis incliné à 45° au-dessus duquel le gravier grossier roule dans une trémie d'où il est jeté sur des chariots et transporté au remblais. Les particules plus petites passent à travers ce tamis et tombent sur la seconde vanne qui se trouve au-dessous de la première. La seconde vanne se termine par une espèce de rateau pour recueillir le sable fin.

La première condition pour employer avec succès ce mode de lavage est d'avoir une quantité d'eau suffisante.

Une grande activité règne en ce moment dans les districts aurifères de Cheliabinsk, Trsïtsk et Verkhneuralsk. L'une des principales mines de ces districts est exploitée par « l'Association des mines d'or de Mias » qui lave annuellement plus de 80 pouds d'or.

Dans le voisinage de Mias, se trouve la fameuse mine du Czar Alexandre qu'on a commencé à exploiter en 1824 ; les outils dont s'est servi le souverain sont actuellement exposés au Musée de l'association de Mias.

La compagnie a employé l'année dernière environ 3 000 mains.

La région de l'Altaï est aussi un district minier important. Le « Marinsk Taiga » seul comprend 71 mines d'or dont le rendement atteint 34 pouds d'or. Dans les

districts de Kondoma, de Balyska, de Kazas et d'Abakan sont situées 52 mines d'or dont la production s'élève à 85 pouds. La proportion d'or contenue dans le gravier de l'Altaï varie entre 20 et 30 parties (dolias) d'or pour 100 pouds de gravier.

La « Compagnie des mines d'or de l'Altaï du Sud » et la « Compagnie des mines d'or de l'Altaï » sont les principales entreprises de ce district.

Il existe aussi des gisements d'or considérables dans les pays situés autour de Yakutsk. La production annuelle moyenne de ce district atteint plusieurs millions de roubles. La « Mine Barbara » est la plus importante de ce territoire.

Dans la province transbaïkale se trouvent environ 85 mines dont le rendement s'est élevé à 288 pouds en 1899. C'est la « Compagnie de la mine d'or Dauria » qui a la production la plus élevée.

Dans le territoire de l'Amour, l'ancienne Compagnie de « L'Upper Amur » emploie 2 500 mains dans ses mines d'or et la compagnie a reçu de 120 à 150 pouds d'or.

Il existe un grand nombre de riches gisements dans les districts de Birinsinsk, d'Uchinsk, d'Usink et de Kansk.

En 1899, un certain nombre de mines d'or du district d'Usinsk ont été achetées par un syndicat belge. La production des mines de la Sibérie Orientale s'est élevée jusqu'en 1899 à 27 000 pouds d'or évalués à 350 000 000 roubles. Pendant les quatre dernières années, il a été accordé dans toute l'étendue de la Sibérie un grand nombre de concessions pour l'exploitation de gisements importants.

Si l'on considère, qu'en dépit du matériel primitif et suranné, la production de la Sibérie en 1898 — la dernière année pour laquelle on puisse se procurer des rapports — s'est élevée à environ 23 000 000 dollars, il devient évident, qu'avec l'introduction de machines et d'un outillage modernes, tels qu'on les fabrique aux Etats-Unis, la production peut augmenter d'une manière sensible.

Ainsi qu'on la fait observer dans une des dernières publications de « Mining and Metallurgy », les machines et l'outillage des mines nécessaires aux opérations minières dans les régions aurifères de la Sibérie et de l'Oural ne sont pas visés par le nouveau tarif russe. Ces machines et cet outillage entrent en franchise et il en sera ainsi pendant dix ans encore.

La Sibérie offre donc un débouché des plus favorables pour la vente des machines américaines employées dans les entreprises minières.

PRODUCTION MINIÈRE
DU QUEENSLAND EN 1902

(*Eng. et Min. J.*, avril 1903).

On a produit en 1902, 640 463 onces d'or fin au lieu de 598 382 onces en 1901, soit une augmentation d'environ 7 %. L'extraction du charbon a subi une diminution de 501 531 tonnes en 1902, au lieu de 539 472 en 1901.

Les autres métaux sont représentés dans le tableau ci-dessous :

		1901	1902
Argent	Onces.	571 561	701 312
Etain	Tonnes	1 661	2 085
Plomb.	»	561	267
Cuivre	»	3 061	3 784
Minerai de fer	»	430	11
» de tungstène	»	72	55
» de manganèse	»	218	4 600
» de bismuth	»	20	1
Bismuth et molybdénite	»	26	41
Chaux.	»	6 514	4 743
Opales.	Valeurs en liv. ster.	7 400	7 000
Autres pierres précieuses	»	6 000	5 000

PRODUCTION ET RÉPARTITION
DU NICKEL ET DU COBALT
EN 1901.

(*The Engineering and Mining Journal*, juin 1902.)

Les ressources minérales des Etats-Unis, 1901, que publie le *Département géologique des Etats-Unis* et actuellement à l'impression sous la direction de David T. Day, chef de division des ressources minérales et minières, contiendra le rapport du Dr Joseph Hyde Pratt sur le nickel, le cobalt, le fluor et la cryolite pendant l'année 1901.

Les deux principales sources de nickel sont la pyrrhotite nickelifère, le plus répandu des minerais de nickel, et le genthite, surtout le genre garniérite.

Dans ce pays, le produit indigène de nickel a été comme un produit secondaire provenant du minerai de plomb de la Mine Lamotte dans le Missouri, depuis la fermeture de la mine de nickel de Gap, dans le comté de Lancastre, à environ cinquante milles ouest de Philadelphie, il y a environ dix ans. La mine a été exploitée de 1863 à 1880 ; à ce moment, les travaux ont cessé par suite de l'abondante quantité de nickel fournie par le Canada.

On a trouvé des traces et de petites quantités de nickel, genthite, garniérite, dans la Caroline du Nord, mais pas en quantité suffisante commercialement parlant, quoiqu'on ait signalé un gisement de minerai de nickel renfermant en moyenne de 1,5 % de nickel près de Morgantown, comté de Burke.

On a reconnu l'existence de silicate de nickel dans l'Orégon ; la proportion de minerai de nickel y est beaucoup plus élevée que dans les minéraux de la Caroline du Nord. Les gisements de l'Orégon sont situés sur le Mont Piney, dans le comté de Douglas, à environ trois milles vers le nord-est de Riddles, station du Southern Pacific Railroad, et on est en train d'exploiter un minerai de cobalt à titre élevé dans la partie orientale de l'Etat.

Le minerai de nickel existe en quantités assez importantes, dit-on, dans la Congress Mine, dans l'Upper Nine-Mile Section, à environ 14 milles nord de Heller, Ferry County, Washington. Cette région était autrefois exploitée pour le cuivre et l'or, mais elle a été abandonnée.

Vers la fin de 1901, les claims ont été repris de nouveau et sont actuellement exploités pour le nickel.

Les minerais de nickel du Wyoming près de Sheridan, comté de Sheridan, ne paraissent pas contenir une quantité de nickel suffisante au point de vue commercial ; on signale aussi du minerai de nickel à Diney Creek.

Près de la limite septentrionale du comté de Churchill, dans le Cottonwood Canyon, à environ 45 milles de Lovelock, comté de Humboldt, Névada, les prospections ont fait découvrir des gisements de niccolite et de gersdorffite comme source de nickel ; on a signalé également des gisements à Bunkerville, Comté de Lincoln, et près de Candelaria, comté d'Esmeralda.

Jusqu'ici, ils n'ont pas produit de minerais de nickel.

Les rapports signalent : la Magnetic Mine près de Tucson, Arizona qui contient des minerais de nickel en quantité et que les capitalistes orientaux sont en train d'étudier.

Des minerais de nickel sont également signalés à Spring Creek, dans les montagnes noires, South Dakota, à environ 11 milles nord-ouest de Custer et à la Saint-Joe Mine, Blackbird, Lemhi County, Idaho.

On signale une récente découverte de pyrrhotite de nickel, près de la source du Skowl Arm, aux environs de Hetchikan, dans l'Alaska sud-est où le minerai existe dit-on, en deux filons parallèles.

Presque tout le nickel employé aux Etats-Unis provient des mines du district de Sudbury, Canada, qui fournit probablement la moitié du nickel employé dans le monde.

Les autres principales sources de nickel sont les mines de la Nouvelle-Calédonie, dans l'Océan Pacifique et de la Silésie, Autriche.

Des gisements de nickel sont actuellement exploités avec assez de succès près de Hangesund, en Norvège et un gisement qu'on suppose étendu a été découvert à la source du fleuve Tulameen, Colombie anglaise.

Le nickel et le cobalt produits aux Etats-Unis pendant l'année 1901 consistaient uniquement en produits secondaires de la Mine Lamotte, Missouri, et le minerai mat qui renfermait le nickel et le cobalt, a été raffiné à Constable Hook et à Camden, New-Jersey. On a obtenu 6 700 livres de nickel évaluées à 3 551 dollars et 13 360 livres d'oxyde de cobalt, contre 9 715 livres de nickel évaluées à 3 886 dollars et 6 471 livres d'oxyde de cobalt produites en 1900.

Ce qui représente une diminution de 3 015 livres dans la production de nickel et une augmentation de 6 889 livres dans la production d'oxyde de cobalt.

Des expériences intéressantes ont été faites par la Canadian Copper Mine Company pour raffiner au Canada le minerai de cuivre et nickel provenant des Mines de Sudbury, mais jusqu'ici sans résultat, la plus grande partie de ce minerai étant raffinée aux Etats-Unis.

La quantité de nickel importée et entrée dans la consommation des Etats-Unis en 1901 a été de 117 364 337 livres, évaluées à 1 849 166 dollars, contre 57 955 988 livres de matte et de minerais de nickel évaluées à 1 323 630 dollars en 1900.

La quantité de nickel importée aux Etats-Unis a été de 10 497 097 livres, représentant une valeur de 5 à 6 millions de dollars.

La production de nickel provenant des minerais de la Nouvelle-Calédonie a accusé une augmentation marquée en 1901.

Le prix de l'oxyde de nickel a été de 5 cents plus bas la livre que le métal, tandis que l'oxyde de cobalt s'est vendu à raison de 2,20 dollars la livre.

L'industrie du nickel se développe rapidement et il y a eu aussi une augmentation marquée dans la quantité de nickel employée aux Etats-Unis.

L'exportation d'oxyde de nickel et de matte des Etats-Unis s'est élevée en 1901 à 5 869 655 livres, contre 5 869 906 livres en 1900.

La quantité d'oxyde de cobalt importée aux Etats-Unis en 1901 a été de 71 969 livres, évaluée à 134 208 dollars contre 54 073 livres évaluées à 88 651 dollars en 1900.

Comme les Etats-Unis raffinent la plus grande partie des mattes du nickel produit dans les mines de Sudburg, les Etats-Unis ont exporté naturellement moins de nickel que l'année précédente : 5 869 655 livres en 1901, soit 251 livres de moins qu'en 1900.

La production de nickel au Canada a été de 9 189 047 livres en 1901.

AIR LIQUIDE

Dans une conférence sur l'air liquide faite à la Société Internationale des Electriciens et résumée dans l'*Engineering de Londres*, M. d'Arsonval a mentionné un grand nombre de phénomènes intéressants observés à des températures extrêmement basses. Ainsi, la chaleur spécifique de l'air qui, à des températures ordinaires, est égale à 0,21, augmente beaucoup lorsque des températures basses sont combinées avec de hautes pressions.

A 100° C. et à une pression de 10 atmosphères, la chaleur spécifique devient 0,2585 et à 75 atmosphères avec la même température, elle est de 0,766, de sorte que lorsqu'on calcule la force nécessaire pour les machines à air liquide, il est peu prudent de compter la chaleur spécifique de l'air comme une constante. L'ozone, dit M. d'Arsonval, se prépare facilement en faisant passer des décharges électriques dans l'oxygène à basse température et il se liquéfie facilement ; son point d'ébullition est 118° C.

A la température de l'air liquide, l'ozone liquide est parfaitement stable, mais à son point d'ébullition, il s'altère au moindre choc.

Le plus puissant explosif actuellement connu, dit M. d'Arsonval, est un mélange d'ozone liquide et d'acétylène solide, deux corps endothermiques, c'est-à-dire dont la chaleur de formation se dégage à la décomposition.

Certains pétroles légers, séparés par distillation fractionnée à basse température sont, d'après M. d'Ar-

sonval, parfaitement fluides à — 190° C. et peuvent très bien être employés dans la construction des thermomètres à basses températures.

M. d'Arsonval évalue à 65 calories la chaleur latente de l'air liquide ; la détermination se fait de la manière la plus simple en plaçant un récipient, où l'on a fait le vide, contenant l'air liquide sur une balance et en notant le temps de l'évaporation.

En plongeant une lampe incandescente dans le liquide et en faisant passer le courant, on a de nouveau noté le temps de l'évaporation, et après avoir mesuré le courant il a été facile de déduire la force dépensée pour augmenter la quantité évaporée en un temps donné.

M. d'Arsonval a ensuite parlé de sa méthode pour la préparation de l'hydrogène pur par le gaz d'éclairage, au moyen d'un système de distillation fractionnée à basse température. Ce procédé est, paraît-il, très économique dans les cas où l'on a besoin d'une grande quantité de gaz.

LE PÉTROLE ET LE CHARBON DES LOCOMOTIVES

Des essais récemment faits sur les lignes du Rio Grande de la Sierra Madre et du Pacific Railroad, Mexique, avec du pétrole de Beaumont et du charbon du Texas ont démontré, dit-on, que 3,4 à 4,5 ton. d'huile correspondaient à 1 tonne (shart), de charbon.

D'après les prix actuels, le coût de la quantité équivalente d'huile fournie sur la ligne n'est que 40 à 50 % de celui du charbon.

L'INDUSTRIE DU CAOUTCHOUC AU BRÉSIL

(*Rapports consulaires des États-Unis*, février 1902.)

Les expéditions de Para pendant l'année 1901 accusent un accroissement régulier par rapport aux affaires de 1900 ; l'excédent total a été de 3 255 tonnes, soit un excédent de 500 tonnes pour l'Europe et de 2 755 tonnes pour les Etats-Unis. En d'autres termes, l'Europe a pris 14 254 tonnes de caoutchouc de l'Amazone en 1900 et les Etats-Unis, 12 621 tonnes pendant la même période ; mais en 1901, l'Europe n'a pris que 14 755 tonnes et les Etats-Unis, 15 376 tonnes.

Un autre trait caractéristique indiqué par ces statistiques est le développement considérable de l'industrie du caoutchouc à Manaos où la production a presque doublé.

En 1900, il été expédié de Manaos un total de 8 012 tonnes de caoutchouc et 18 467 tonnes de Para. Pendant l'année qui vient de se terminer, Manaos a cependant expédié 15 469 tonnes, et Para, seulement 13 639 tonnes. Ce changement est dû à l'adoption d'une loi en janvier 1900, décidant que, désormais, tout le caoutchouc extrait dans l'Etat de l'Amazone et tous les autres produits de cet Etat seraient expédiés directement de Manaos. Une grande partie de ce caoutchouc avait été autrefois expédié de Para.

Un autre point qui mérite d'être signalé dans ces statistiques est l'accroissement considérable des expéditions d'Iquitos.

En 1900, Iquitos a expédié directement 920 tonnes de caoutchouc, et en 1901, 1391 tonnes, soit un excédent de plus de 50 %. Il est probable que l'excédent sera plus grand encore l'année prochaine et que, dans quelques années, l'Amazone supérieure et ses affluents produiront autant de caoutchouc que la partie inférieure du fleuve.

Exportations de Para et de Manaos en 1901

Etats	Europe	Etats-Unis	Total
	Tonnes	Tonnes	Tonnes
Para	14 755 097	15 376 758	30 131 855
Manaos	7 336 846	8 132 549	15 469 395
Total. . . .	—	—	45 601 250

PROSPECTIONS DE PÉTROLE AU MEXIQUE

(*Rapports consulaires des États-Unis*, février 1902.)

Une loi a été votée pour encourager les productions d'huile de pétrole au Mexique ; parmi ses dispositions, on peut citer les suivantes :

Le Gouvernement fédéral est autorisé à accorder des concessions pour l'exploitation de gisements d'huile de pétrole ou d'hydrocarbures gazeux dans les terrains vacants ou nationaux.

Des permis d'exploration pourront être accordés soit à des particuliers, soit à des compagnies, et seront valables pendant un an.

Pendant cette période, personne, à l'exception du particulier ou de la compagnie, n'aura le droit de prospecter dans le territoire.

Les permis de prospection seront soumis à une taxe de 5 cents par hectare, payables en timbres sur le document.

Les sources ou gisements découverts devront être susceptibles de produire au moins 2 000 litres de pétrole par jour, soit pendant le même temps, 20 000 litres d'hydrocarbures gazeux, pouvant servir de combustible.

Les concessions d'exploitation seront valables pendant dix ans. Les concessionnaires jouiront des privilèges suivants :

Le droit d'exporter en franchise les produits naturels, raffinés ou préparés, résultant de l'exploitation ;

Le droit d'importer en franchise, en une seule occasion, le matériel nécessaire pour raffiner le pétrole ou les hydrocarbures gazeux et pour préparer des produits de toute espèce, ayant le pétrole brut pour base ; les tuyaux nécessaires pour cette industrie et les attaches pour les dits tuyaux, les pompes, les réservoirs en fer ou en bois, les tonneaux en fer ou en bois, les gazomètres et le matériel des constructions destinées à l'exploitation ; toutes ces importations seront soumises aux règlements établis par le département des finances.

Le capital engagé dans l'exploitation du pétrole ou des hydrocarbures gazeux sera exempt, pendant dix ans, de toute taxe fédérale, à l'exception de la taxe du timbre.

Tous les produits de l'exploitation jouiront d'une exemption semblable jusqu'à ce qu'ils deviennent la propriété de tierces parties.

Les premières personnes qui découvriront dans un des Etats ou dans les territoires du Repic et de la Basse-Californie, des gisements ou des sources de pétrole ou d'hydrocarbures gazeux, pourvu que chaque source donne au moins 20 000 litres par 24 heures, seront privilégiées en ce sens que, pour un cercle ayant pour centre l'endroit où la découverte première a été faite, et un diamètre variant en raison du capital engagé dans la découverte, et des autres frais nécessités par le début de l'exploitation, aucune autre personne n'aura le droit de creuser des puits ou d'exploiter les mêmes produits.

La longueur du diamètre auquel donnera droit ce privilège, ne pourra excéder 3 kilomètres, et sera, dans chaque cas, déterminée par le Département des Finances, d'après les réglementations qui seront établies.

Le privilège dont il est question dans le paragraphe qui précède sera valable pendant une période de temps proportionnelle au capital, engagé dans la découverte du gisement ou de la source de pétrole, et aux dépenses nécessitées par l'exploitation à son début. La durée en question ne dépassera pas dix ans et sera fixée, dans chaque cas, par le Département des Finances, d'après les règlements établis dans le paragraphe précédent.

LE MARCHÉ DES PHOSPHATES EN ESPAGNE

(*Rapp. consul. des Etats-Unis.*)

L'industrie des phosphates continue à marcher de pair avec la fabrication des engrais.

Jusqu'à ce jour, ce sont les vastes gisements de l'Algérie, situés près de la frontière tunisienne, qui représentent presque la totalité de la production ; les phosphates sont expédiés du port de Bône, généralement sous forme de poudre, car, seules, une ou deux usines en Espagne possèdent le matériel nécessaire pour réduire le phosphate en poudre.

Ce sont de petits vaisseaux à voiles qui apportent le phosphate dans ce pays ; ce phosphate se présente à deux degrés de concentration et renferme soit de 58 à 63 %, soit de 63 à 70 % de phosphate de chaux tribasique. Comme on peut compter qu'avec un vent favorable, les vaisseaux mettent trois ou quatre jours pour atteindre un des ports de la Méditerranée et qu'on peut évaluer les frets à 6 ou 7 francs par tonne, l'avantage du phosphate algérien sur le phosphate américain devient, sous ce rapport, aussitôt évident.

Les fabricants sont pleinement convaincus de la valeur du phosphate de roche de la Floride, mais, comme celui-ci est actuellement expédié sous forme de roche seulement, les consommateurs de phosphate, qui ne possèdent pas de matériel pour le réduire en poudre, ne peuvent l'utiliser.

Ce fait mérite d'être pris en considération par les expéditeurs des Etats-Unis.

En dépit des inconvénients de la distance et des frets élevés, le produit de la Floride est encore d'une certaine consommation en Espagne où il a, dans un ou deux cas, donné de si bons résultats que quelques fabricants ont décidé de l'employer exclusivement à l'avenir.

Les affaires de phosphate vont probablement augmenter et il y a deux ou trois usines en voie d'installation dans une des provinces du Nord-Ouest qui auront besoin d'une grande quantité de ce produit.

Les expéditeurs doivent donc étudier soigneusement la question des frets, et si l'on parvient à réduire ceux-ci de façon à soutenir la concurrence avec le phosphate algérien, l'Amérique peut espérer avoir une part importante de cette industrie.

BIBLIOGRAPHIE

Manuel-Guide de la fabrication du sucre, à l'usage des fabricants de sucre, directeurs et chimistes de sucrerie, etc., et plus spécialement des contremaîtres et surveillants de cette industrie, par R. Teyssier, Licencié ès-sciences, Ingénieur chimiste, ancien chef du laboratoire de la sucrerie de Méru, lauréat de l'association des Chimistes de sucrerie et de distillerie de France et des Colonies, 1 vol. in-8° carré de 428 pages, avec 128 figures. Prix : 9 francs.— C. Naud éditeur, 3, rue Racine, Paris, 6e.

La table des matières mettra le lecteur au courant de l'ensemble de cet ouvrage.

Introduction. — PREMIÈRE PARTIE. *Généralités, la betterave, sa constitution, notion de culture, arrachage.* — DEUXIÈME PARTIE. *Technique et pratique du contremaître et du surveillant.* — Chapitre premier. Étude générale du matériel avant la mise en route. — Chapitre deuxième. Préparation à la mise en route, montage. — Chapitre troisième. Chimie du chef de fabrication, du contremaître et du surveillant. — Chapitre quatrième. Mise en route de l'usine. — Chapitre cinquième. Marche normale, direction, surveillance et contrôle de la fabrication. — Chapitre sixième. Avaries et accidents en cours de fabrication, arrêts, remise en route. — Chapitre septième. La fabrication terminée, démontage du matériel. — Chapitre huitième. Le contremaître et le surveillant au point de vue administratif. — Chapitre neuvième. Raffinage du sucre. — Chapitre dixième. Sucre de cannes. — Chapitre onzième. Éclairage des sucreries. — Chapitre douxième. Accidents corporels. — Chapitre treizième. Atelier de réparations. APPENDICE : Note I. Renseignements de mathématiques à l'usage des contre-

maîtres. — NOTE II. Courroies de transmission. — NOTE III. Conduite des moteurs à vapeur, législation sucrière, résumé des principales communications faites au Congrès de chimie, appliquée en 1900, sur les questions relatives à la sucrerie. — NOTES DIVERSES. Législation du travail industriel, tables, renseignements divers, notes sur la construction et la disposition du matériel de sucrerie. — NOTE (de l'Auteur). Préparation et emploi des liqueurs alcalimétriques utilisées en sucrerie pour la détermination de l'alcalinité dans les jus et sirops.

Le point critique des corps purs, par E. MATHIAS, professeur de physique à la Faculté des sciences de l'Université de Toulouse, 1 volume in-8° carré de VIII-156 pages, avec 44 figures. Broché 7 francs. C. Naud, éditeur, 3, rue Racine, Paris-VI^e.

Ce petit livre est le développement naturel du *Rapport* présenté par l'auteur au Congrès international de physique de 1900. Bien que le plan général soit resté le même, d'importantes modifications ont été apportées à cette mise au point d'une partie de la science ignorée de beaucoup de personnes et trop délaissée des savants français.

Un premier chapitre contient la théorie classique d'Andrews et des compléments relatifs aux propriétés de la courbe des densités, de la courbe de saturation et des tubes de Natterer.

L'étude du phénomène de Cagniard-Latour occupe tout le chapitre II. Les chapitres III, IV et V contiennent la description et la critique des méthodes expérimentales donnant respectivement trois, deux ou une seule constante critique. Dans le chapitre III, on a donné des développements nouveaux à la méthode des isothermes d'Andrews et à l'emploi des états correspondants. Le chapitre suivant est le plus long de l'ouvrage à cause du très grand développement donné à la méthode optique.

Les méthodes donnant une seule constante critique, un peu écourtées dans le *Rapport* de l'auteur, ont reçu le développement qu'elles méritent ; en particulier on a cru devoir faire sortir de l'ombre où on la laisse habituellement la très intéressante et très originale méthode de la balance de Nadeschdine.

Les méthodes de calcul des constantes critiques (ch. VI) ont été particulièrement développées. Le tableau des constantes critiques des corps purs (ch. VII) donne des renseignements sur 165 corps, simples ou composés.

Les trois chapitres qui terminent le livre ont été écrits dans le but d'échapper à une critique que l'auteur avait pu mériter auparavant, celle de passer sous silence, faute de pouvoir les interpréter, des expériences ou des théories ne rentrant pas dans le cadre classique ; le quart du livre, environ 60 pages, a été consacré à examiner de très près les faits et les théories.

Le chapitre VIII examine les objections faites à l'univariance des états saturés ; l'auteur pense être dans la logique des faits en adoptant, pour les états saturés, l'univariance conforme à la théorie classique. Il s'occupe ensuite des théories liquidogéniques de l'état fluide dont M. P. de Heen a fourni le premier exemple et sur lesquelles il a appelé depuis longtemps l'attention des physiciens. Il montre, à son tour, que l'idée liquidogénique, perfectionnée par M. J. Traube, peut n'être en rien contraire à la théorie classique, ou plutôt à l'univariance des états saturés et qu'on peut ainsi concilier ce qu'il y a d'essentiel dans la théorie classique avec l'explication de tous les faits expérimentaux que celle-ci ne peut ni prévoir, ni expliquer.

Enfin, l'idée liquidogénique, appuyée par l'expérience, jette une vive lueur sur l'état de la matière au-dessus de la température de disparition de la surface libre du liquide, dont l'étude constitue le dernier chapitre de l'ouvrage.

M. A. JULLY, inspecteur de l'enseignement manuel dans les écoles de la Ville de Paris, vient de publier

chez E. Bernard, imprimeur-éditeur, un petit volume sur la *Règle à calcul*, à l'usage des élèves des écoles et des cours professionnels. On y trouve les notions théoriques nécessaires à l'emploi de la règle à calcul et ses applications pratiques. Au moyen de ce livre, on peut se servir facilement de la règle Mannheim, sans avoir étudié les logarithmes et épargner ainsi un temps précieux pour exécuter des calculs ordinairement longs et difficiles. Le prix de ce livre (1 fr. 50) le met à la portée de tous.

PETITES NOUVELLES

M. le Dr Bordas, ancien sous-chef au Laboratoire municipal est nommé directeur du Laboratoire central des douanes en remplacement de M. de Luynes, retraité.

Le Propriétaire-Gérant : Dr G. Quesneville.

Saint-Amand (Cher). — Imp. Bussière.

Saint-Amand (Cher). — Imprimerie Littéraire et Scientifique, Bussière

TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES

CONTENUES DANS LE

MERCURE SCIENTIFIQUE

(Année 1903)

TABLE DES AUTEURS